

89033 <sup>2.</sup>

Vergleichende Untersuchungen  
der wichtigeren zum Nachweise von Arsen in Tapeten  
und Gespinnsten empfohlenen Methoden.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

**Dootors der Medicin**

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserl.  
Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

**Nicolai Jorban**

aus Kurland.

Ordentliche Opponenten:

Privatdoc. Dr. F. Krüger. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat.

Druck von H. Laakmann's Buch- und Steindruckerei.  
1889.

Biblioth.  
Academi.  
Dorpat.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.  
Dorpat, den 22. März 1889. Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.  
Nr. 96. Decan: Dragendorff.

Meiner Muffer.

D 23081

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle allen meinen Lehrern an hiesiger Hochschule für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Ausbildung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Insbesondere gilt derselbe Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, der mich bei vorliegenden Untersuchungen, die in seinem Laboratorinm ausgeführt wurden, in freundlichster Weise unterstützt hat.

---

Bevor ich an eine Schilderung der für den Nachweis von Arsen in Tapeten und Gespinnsten in Vorschlag gebrachten Methoden und eine Aufzeichnung der nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate gehe, scheint es mir geboten, die Fragen kurz zu berühren, ob und in wie weit event. das Vorhandensein von Arsen in Tapeten und Kleidungsstoffen zulässig sei.

Die Discussion der Frage, ob das Vorkommen geringer Mengen von Arsen in Tapeten und Bekleidungsgegenständen zu dulden sei oder nicht, scheint mir heutzutage bereits abgeschlossen zu sein. Bei der überaus weiten Verbreitung des Arsens in der Natur und der eminenten Schärfe der chemischen Reaction auf dasselbe — ich erinnere nur daran, dass im Marsh'schen Apparate  $\frac{1}{100}$  mg. arseniger Säure einen deutlich wahrnehmbaren Spiegel giebt, dass es durch Reaction auf Silbersalze gelingt  $\frac{1}{1000}$ , ja  $\frac{1}{10000}$  mg. arseniger Säure nachzuweisen — dürften sich Spuren Arsens in fast allen Tapeten, fast allen Kleidungsstoffen nachweisen lassen, wenn zur Untersuchung nur hinreichend grosse Mengen der genannten Stoffe verwandt werden. Kein denkender Chemiker, kein naturwissenschaftlich gebildeter Arzt dürfte daher auch heute noch an den Fabrikanten die Anforderung stellen, genannte Stoffe in absoluter Arsenfreiheit zu liefern, zumal die

Erfahrung lehrt, dass das Vorhandensein von Arsen in sehr geringen Mengen in unseren Zimmertapeten und unseren Bekleidungsgegenständen weder eine objectiv wahrnehmbare Schädigung der Gesundheit, noch eine Alteration des subjectiven Wohlbefindens herbeiführt. Wollte die Hygiene die Anforderung, Tapeten und Bekleidungsstoffe seien absolut arsenfrei, aufrechterhalten, so müsste der Fabrikant zu produciren aufhören, oder aber seine Thätigkeit auf Verfertigung weniger Stoffe einschränken, da es ihm wohl kaum gelingen dürfte, die Mehrzahl der bei der Herstellung quaestionirter Stoffe angewandten Farbstoffe und Beizen z. B. in der Reinheit resp. Arsenfreiheit darzustellen, dass der Chemiker, der die Untersuchung der in den Handel zu bringenden Stoffe auszuführen hätte, in einem Stoffballen oder einer Reihe von Tapetenrollen nicht im Stande wäre  $\frac{1}{100}$  oder gar  $\frac{1}{10000}$  mlg. Arsen aufzufinden. Ist weiter der Chemiker berechtigt, wenn er in 100, 1000 oder 10000 Quadratcentimetern eines Stoffes, kein Arsen nachzuweisen im Stande ist, sein Sentiment dahin lautend abzugeben, dass die so und so beschaffenen, von der und der Fabrik in den Handel gebrachten Stoffe absolut arsenfrei sind? Gewiss nicht; gewiss ist er nur dazu berechtigt, zu sagen, die Stoffe, von denen er Proben in Untersuchung genommen, seien in so weit arsenfrei, als so und so viele Quadratcentimeter, deren Anzahl natürlich durch die Grösse des in Untersuchung genommenen Stückes angegeben wird, keine Arsenreaction gegeben hätten. Dabei ist gewiss nicht ausgeschlossen, dass die Anwesenheit von Arsen zu constatiren gewesen wäre, wenn zur Untersuchung ein 10 oder 100 mal grösseres Stück verwandt worden wäre. — Die Anforderung, Tapeten und Kleidungsstoffe in absoluter Arsenfreiheit herzustellen, ist also schon aus dem Grunde

ein Unding, weil logischer Weise von keinem Stoffe gesagt werden kann, er sei absolut arsenfrei.

Wenn nun aber zugestanden werden soll und muss, dass unsere Bekleidungsgegenstände, unsere Zimmertapeten nicht arsenfrei zu sein brauchen, so entsteht die 2. Frage: wie viel Arsen darf in einer gewissen Einheit eines Zeuges vorhanden sein, ohne die Gesundheit des Trägers zu beeinträchtigen? Wie gross ist das zulässige Maximum an Arsen in einem Tapetenstück bestimmter Grösse, bei welchem das Wohlsein des Bewohners eines mit dieser Tapete ausgeklebten Zimmers nicht geschädigt wird?

Der Gedanke, die Frage, welches das zulässige Maximum an Arsen in einem Tapetenstück bestimmter Grösse sei, auf experimentellem Wege zu lösen, scheint der zunächstliegende zu sein, und es wurde auch z. B. bereits im Jahre 1882 von Thoms die Lieferung einer derartigen Arbeit versprochen<sup>1)</sup>, die unter dem Titel «welches sind die minimsten noch gesundheitsschädlich wirkenden Arsenwasserstoffmengen» die aufgestellte Frage behandeln sollte. Die genannte Arbeit ist bisher nicht erschienen und dürften sich auch einem Versuch, diese Frage auf experimentellem Wege allseitig befriedigend zu lösen, grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Gemessene Quantitäten von Arsenwasserstoff in einen geschlossenen Raum zu leiten, den Procentgehalt der Luft dieses Raumes an Arsenwasserstoff zu bestimmen und dann zu constatiren, bei welchem Procentgehalt und nach wie langer Dauer des Experiments Erscheinungen der chronischen Arsenvergiftung eintreten, wäre schon aus dem Grunde

1) Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Control-Station in Riga 1882 pag. 178.

irrationell, weil uns über die Quantität des aus Arsenfarben etc. durch Schimmelpilze in der Zeiteinheit entwickelten Arsenwasserstoffs nichts bekannt ist, ein Rückschluss aus der Menge des zur Hervorrufung von Vergiftungserscheinungen erforderlichen Arsenwasserstoffs auf die zulässige Quantität von Arsen in Tapeten also nicht möglich wäre. Das Experiment könnte nur in der Weise angestellt werden, dass die Wände feuchter warmer Räume — Feuchtigkeit und Wärme befördern nach Dragendorff und Maydell die Thätigkeit der Arsenwasserstoff producirenden Schimmelpilze — mit Tapeten von verschiedenem bekannten Arsengehalt beklebt würden und dann constatirt würde, bei welchem Arsengehalt der Tapete nach möglichst langer Dauer des Experiments sich Vergiftungserscheinungen constatiren lassen. Nun sind aber, ganz abgesehen davon, dass sich wohl schwer ein Mensch zu solchen Experimenten hergeben würde, die ersten Symptome der chronischen Arsenvergiftung — Kopfschmerz, Benommensein, Unbehagen, Appetitlosigkeit, entzündliche Processe an der Bindehaut des Auges — sehr wenig characteristisch, mit Ausnahme der Conjunctivitis nicht deutlich objectiv wahrnehmbar; wie also sollte man am Experimentthiere die ersten Erscheinungen der Vergiftung, auf die es gerade ankommt, constatiren? Es dürfte also kaum anders möglich sein, sich in Bezug auf diese Frage Aufklärung zu schaffen, als dadurch, dass man in jedem Falle, in dem eine Arsenvergiftung durch Gebrauchsgegenstände vermuthet wird, eine Untersuchung derselben veranlasst, und, wenn irgend möglich, den quaestionirten Gegenstand aus derselben Bezugsquelle in neuem Zustande zu beschaffen sucht, um eine quantitative Arsenbestimmung, oder eine Schätzung durch Vergleich mit aus bekannten Arsenmengen hergestellten Spiegeln vor-

zunehmen. Bei Durchsicht der mir in der einschlägigen Literatur recht zahlreich aufgestossenen Fälle von Arsenvergiftung, hervorgerufen durch Gebrauchsgegenstände, habe ich fast ausnahmslos vergebens nach einer Angabe der Arsenmenge in irgend einer Einheit des Stoffes, durch den die Vergiftung hervorgerufen wurde, gesucht; nur bei Schmelck<sup>1)</sup> fand ich folgende Stelle: «Die arsenhaltigen Stoffe, Tapeten, Zeuge etc. sind innerhalb der letzten Jahre in Norwegen Gegenstand eifriger Verfolgung gewesen. Diese Verfolgung hat gewiss bisweilen zu lächerlichen Uebertreibungen — zu einer wahren Arsenpanik geführt, doch kann man ihr eine grosse Berechtigung nicht absprechen. In Folge der Aufmerksamkeit, welche man in unserem Lande jener Angelegenheit zugewendet, hat man viele Fälle beobachten können, welche darauf zu deuten scheinen, dass sogar minimale Mengen Arsen — vielleicht nur einige Centigramm Arsen in einem Quadratmeter Zeug — bei besonders disponirten Personen unter gewissen Umständen Uebelbefinden hervorrufen können. Ich untersuchte im Verlaufe der letzten zwei Jahre ca. 600 Proben von Zeugen, Tapeten, Farben etc. und habe dadurch ununterbrochen Gelegenheit gehabt, in dieser Beziehung Beobachtungen anzustellen. Besondere Vorsicht scheint für solche Gegenstände, die in directe Berührung mit dem menschlichen Körper kommen, geboten zu sein. So ist es oft vorgekommen, dass in Bettdecken, die kaum mehr als 0,02 gr. Arsen in einem Quadratmeter — also  $\frac{20}{100}$  mlg. in 100 Quadratcentimetern — enthielten, von verständigen Leuten die Ursache von Kopfschmerzen und Uebelkeit vermuthet worden ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dadurch

1) Schmelck im Repert. für analytische Chemie B. 3 p. 321. 1883.

bewiesen, dass das Unwohlsein aufhörte, sobald ein anderer Stoff angewendet wurde. Dies klingt unwahrscheinlich und doch sind der Beispiele viele und lassen sich schwierig zurückweisen!

Diese Beobachtungen legen den Gedanken nahe, dass die als zulässig zu statuierende Arsenmenge in einer gewissen Einheit einer Tapete oder eines Zuges nicht gar zu hoch bemessen werden dürfte.

Die Frage, in wie weit das Vorhandensein von Arsen in Tapeten, Zügen, wie überhaupt in Gebrauchsgegenständen zulässig sei, ist gesetzlich meines Wissens nur in 2 Staaten, in Deutschland und im Königreich Schweden geregelt. Es mag ja wohl an vielen anderen Orten, wo das zulässige Maximum an Arsen in genannten Stoffen durch Localgesetze normirt ist, eine Untersuchung von Gebrauchsgegenständen in Bezug auf ihren Arsengehalt vorgenommen werden, doch habe ich in der einschlägigen Literatur nur spärliche Notizen über diese Localbestimmungen gefunden; dieses Wenige soll jetzt neben den gesetzlichen Bestimmungen für Deutschland und Schweden Erwähnung finden. Die Frage nach der zulässigen Maximalquantität an Arsen in Gebrauchsgenständen wurde in Schweden durch das am 1. Juli 1880 in Kraft tretende Giftgesetz<sup>1)</sup> dahin geregelt, dass eine Waare als arsenhaltig und im Handel als unzulässig angesehen werden sollte, «wenn aus einer Probe von 220 Quadratcentimetern Grösse von gefärbten Zügen und einer solchen von 440 Quadratcentimetern Grösse von bedruckten Zügen, Tapeten, Roulleaux ein schwarzer oder schwarzbrauner, theilweise unsichtbarer<sup>2)</sup> Arsen-

spiegel in einer Röhre von einem inneren Durchmesser von 1,5—2 Mm. dargestellt werden kann». Dieses Gesetz ist nur scheinbar präzise gefasst; die Mängel desselben sind, wie von Fleck<sup>1)</sup> und Schmelck<sup>2)</sup> näher erörtert wird, in dem Umstande zu suchen, dass keine genaue Vorschrift über die Art und Weise, in der die Untersuchung vorzunehmen sei, gegeben ist, während es ja jedem mit Arsenuntersuchungen vertrauten Chemiker bekannt ist, dass die Intensität des Arsenspiegels abhängig ist von der angewandten Untersuchungsmethode, dass sie bei Anwendung der Untersuchungsmethode nach Marsh-Berzelius abhängig ist von der Grösse des Entwicklungskolbens, von der Intensität des Gasstroms, von der Dauer des Prüfungsverfahrens etc. Dieses strenge und unpräcise gefasste Reglement für Schweden hat auf Vorschlag von Schmelck durch das Gesetz vom 26. Jan. 1883 eine Abänderung<sup>3)</sup> erfahren, sodass nunmehr in Schweden von Zügen, Papier, Roulleaux, Tapeten und ähnlichen Gegenständen nur 200 Quadratcentimeter zur Untersuchung verwandt werden und die Unzulässigkeit einer Waare im Handel constatirt wird, falls aus genannter Grösse des Untersuchungsobjects ein Spiegel gewonnen werden kann, der einem unter Anwendung von  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger Säure dargestellten gleichkommt oder diesen übertrifft.

Ganz ähnlich sind die Anforderungen der englischen National Health Society<sup>4)</sup>, die als zulässiges Maximum an Arsen in Tapeten 0,025 gr. für ein Stück von 10,92 m. Länge und 24 Cm. Breite statuirt, d. h.  $\frac{4,2}{100}$  mlg.

1) Repert. für analyt. Ch. Jhrg. III, pg. 20.

2) Daselbst pag. 321.

3) Pharmaceut. Centralh. Jhrg. 1884, pag. 450.

4) Pharmaceut. Centralh. Jhrg. 1884 pag. 450.

1) Arsenik-Untersuchungen von E. Lyttkens Landw. Versuchsstationen. Bd. 26 pag. 305.

2) Soll wohl undurchsichtiger heissen. Der Verf.

Arsen in 100 Quadratcentimetern Tapete. Aehnlich diesen ist das Postulat des Technischen Vereins <sup>1)</sup> in Riga, der  $\frac{5}{100}$  mlg. arseniger Säure in 100 Quadratcentimetern als Maximum hinstellt, während thatsächlich die Tapetencontrole in Riga derart gehandhabt wird <sup>2)</sup>, dass  $\frac{1}{10}$  mlg. Arsen in 100 Quadratcentimetern Tapete des Maximum der zulässigen Arsenmenge darstellt. In Dorpat qualificirt man als unzulässig, wie ich zu sehen Gelegenheit gehabt habe, wenn es gelingt aus 100 Quadratcentimetern Tapete resp. 200 Quadratcentimetern Zeug einen Spiegel darzustellen, der deutlicher ausgeprägt ist, als ein unter Anwendung von  $\frac{5}{100}$  mlg. arseniger Säure gewonnener.

In Deutschland war bereits am 1. Mai 1882 eine kaiserliche Verordnung erlassen worden, welche die Verwendung giftiger Farben regeln sollte; diese Verordnung griff aber durch ihre Schärfe so sehr in alle Gewerbe ein, dass man sich genöthigt sah, einige Paragraphen derselben wieder aufzuheben. Am 1. Mai 1888 trat das neue, bereits am 5. Juli 1887 vom Kaiser unterzeichnete Gesetz <sup>3)</sup> betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen in Kraft. Die hier in Betracht kommenden §§ lauten:

§ 7. Bei Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kragen, sowie künstlicher Blätter, Blumen und Früchte dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden. Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten und

1) Thoms Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Controlstation in Riga, 1882 pag. 176. 2) Dasselbst pag. 178.

3) Reichsgesetzblatt Nr 277.

Gewebe finden diese Bestimmungen nicht Anwendung, wenn sie das Arsen nicht in Wasser löslicher Form, oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 Q.-Um. des fertigen Gegenstandes nicht mehr, als 2 mlg. Arsen vorfinden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche Arsen nicht als constituirenden Bestandtheil, sondern nur als Verunreinigung und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei der in der Technik gebräuchlichen Darstellung nicht vermeiden lässt, finden diese Bestimmungen nicht Anwendung.

Die Fassung dieses neuen deutschen Gesetzes muss als eine unpräcise bezeichnet werden. Es ist ja gewiss ausser allem Zweifel, dass die geringen Mengen des Arsens, die vom Gesetz als zulässig erachtet worden, ohne allen Schaden für die Gesundheit sein sollen, aber die Grenze dürfte in vielen Fällen sehr schwer zu finden sein, zumal die Ansichten der Autoren über das zulässige Maximum von Arsen in einem Tapeten- oder Zeugstück bestimmter Grösse, wie oben ausgeführt, recht beträchtlich differiren. Auch der Passus «in einer Menge, welche sich bei der in der Technik gebräuchlichen Darstellung nicht vermeiden lässt» dürfte zu verschiedenartiger Deutung Veranlassung geben, da es z. B. einer Reihe von Fabrikanten, die sich bemühen, ihre Fabrikate möglichst gut und rein darzustellen, gelungen sein kann, Tapeten resp. Zeuge nahezu arsenfrei zu liefern, während vielen andern, bei denen das Bestreben, gute Waare zu produciren, weniger ausgeprägt ist, dieses nicht gelingt. Welches wäre hier die in der Technik gebräuchliche Methode?

Ich gehe nunmehr an eine Schilderung der für den Nachweis von Arsen in Tapeten, Gespinnsten oder Gewe-



ben in Vorschlag gebrachten Methoden und an eine Aufzeichnung meiner Resultate, die ich bei Ausführung von Versuchen nach den verschiedenen Methoden erhalten habe.

### I. Methode nach Dragendorff <sup>1)</sup>.

Dragendorff empfiehlt 100 Quadratcentimeter Tapete resp. 200 Quadratcentimeter Zeug oder Auszüge, welche diesen Mengen entsprechen, in Arbeit zu nehmen. Sollten in 100 resp. 200 Q.-Cm. nicht sämtliche Farben, die im Muster vertreten sind, enthalten sein, so sollen grössere Stücke abgemessen werden und aus diesen bestimmte Mengen Auszug hergestellt werden, von welch' letzterem dann eine 100 resp. 200 Q. Cm. entsprechende Menge zur Untersuchung verwandt werden soll. Die Auszüge, mit denen weiter experimentirt werden soll, bereitet man durch Erhitzen des fein zerschnittenen Objectes mit rauchender Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. in einer Porzellanschale, indem man im Wasserbade die Säure völlig verdunsten lässt (auf 100 Q.-Cm. Tapete oder 200 Q.-Cm. Zeug 50 Ccm.), dann durch Behandlung des Rückstandes mit verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Gewichtsth. Säure auf 8 Th. Wasser) in der Wärme, wobei man in einer Kochflasche 2 Stunden lang bei 100° digerirt und auf 100 Q.-Cm. Tapete oder 200 Q.-Cm. Zeug 50 Ccm. der Säuremischung verwendet. Sodann filtrirt man durch ein 10 Cm. im Durchmesser haltendes zuvor nicht befeuchtetes Filter, auf dem man zuletzt den Rückstand mit einem Glasstabe gut auspresst, aber nicht nachwäscht. Der so erhaltene Auszug, entsprechend 100 Q.-Cm. Tapete oder 200 Q.-Cm.

1) Gerichtlich-chem. Ermittlung von Giften. III. Aufl. 1888, pag. 398.

Zeug wird auf einmal in einen mit 10 gr. reinem Zink und 50 Ccm. verdünnter Schwefelsäure beschickten Marsh'schen Apparat von 300 Ccm. Capacität durch das Trichterrohr erst dann gegossen, wenn aus dem Apparat bereits alle atmosphärische Luft deplacirt worden ist. Die Austrocknung der Gase wird durch eine zur Hälfte mit Kaliumhydrat, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre bewerkstelligt. Das Beschlagrohr wird gleich, nachdem der Auszug in den Marsh'schen Apparat gegossen und dessen Inhalt umgeschüttelt worden ist, vor der Einschnürung mit einem Bunsenbrenner oder einer gleich starken Wärmequelle erhitzt und zwar genau 10 Minuten lang nach Eintragen des filtrirten Zeug- resp. Tapetenauszugs. Als Beschlagrohr dient eine aus arsen- und bleifreiem, möglichst schwerschmelzbarem Glase hergestellte Röhre von 5—7 Millimeter im Lichten und 1½ Millimeter Wandstärke, die an der Stelle, an der man den Arsenspiegel erwartet, auf 1½—2 Millimeter äusseren Durchmesser auszuziehen ist. Das Object proponirt Dragendorff nach Ausfall des Versuchs zu qualificiren, als

stark arsenhaltig, wenn schon nach 3 Minuten langem Durchleiten in der Röhre ein gegen eine Kerzenflamme völlig undurchsichtiger Anflug von Arsen entstanden ist,

arsenhaltig, wenn innerhalb 10 Minuten ein solcher Anflug sich gebildet hat,

hinsichtlich des Arsengehalts unschädlich, wenn nach 10 Minuten kein deutlich erkennbarer oder doch nur ein leise angedeuteter Arsenspiegel entstanden ist.

Um einerseits in der Lage zu sein mit erwünschter Genauigkeit zu jedem Versuche eine gleiche Menge Zink nehmen zu können, andererseits um dem Zink eine möglichst grosse Angriffsfläche für die Schwefelsäure zu geben,

habe ich von der bekannten Eigenschaft des Zinks, sich bei höherer Temperatur pulvern zu lassen, Gebrauch gemacht und zu jedem Versuch immer 10 gr. gepulverten Zinks genommen. Dieser Process des Pulverns ist bei weitem bequemer, als das in Stangenform in den Handel gebrachte chemisch reine Zink in kleine Stücke zu brechen, wobei es doch kaum möglich sein dürfte, sie kleiner als etwa 2 gr. schwer zu machen. Das Pulvern lässt sich auch viel schneller bewerkstelligen, — 1 Kilo in der Stunde — als das von Lyttkens<sup>1)</sup> empfohlene Verfahren: Schmelzen des Zinks, Ausgiessen in eine lange Holzrinne, um sich eine lange Stange herzustellen, sodann Schmelzen derselben am Gasgebläse und Träufeln des flüssigen Metalls auf eine Porzellanplatte.

Zur Beantwortung der Frage, welche Arsenwerthe Stoffen zukommen, die nach Dragendorff mit den Bezeichnungen «hinsichtlich ihres Arsengehalts unschädlich», «arsenhaltig» und «stark arsenhaltig» zu belegen sind, war es erforderlich nächst einer Lösung von bekanntem Arsengehalt möglichst arsenfreie Stoffe zu besitzen, um letztere mit bekannten Mengen arseniger Säure zu imprägniren, und dann nach der Intensität der aus den Auszügen dieser Stoffe erhaltenen Arsenspiegel die den von Dragendorff empfohlenen Bezeichnungen zukommenden Arsenwerthe festzustellen. Solche Stoffe beschaffte ich mir: es war das eine weisse Glanztapete, weisse Leinwand, ein weisser Wollenstoff und weisses Seidenzeug. Alle diese Stoffe waren in soweit arsenfrei, dass 100 resp. 200 Q.-Cm. derselben nach der Dragendorff'schen Methode verarbeitet bei 10 Minuten langem Prüfungsverfahren auch nicht

1) Lyttkens. Landw. Versuchsstationen B. XXVI pag. 305.

den leisesten Arsenanflug erkennen liessen. Durch diese Versuche war auch erwiesen, dass das mir zu Gebote stehende Zink, die Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie die Gefässe und Apparate von genügender Reinheit resp. Arsenfreiheit waren.

Eine Lösung von bekanntem Arsengehalt stellte ich mir in der Weise dar, dass ich 0,1 gr. sublimirter arseniger Säure in 500 Ccm. Wasser löste und 100 Ccm. dieser Lösung weiter mit 900 Ccm. Wasser verdünnte; so war ich im Besitz zweier Lösungen, von denen die concentrirtere  $\frac{20}{100}$  mlg., die diluirtere  $\frac{2}{100}$  mlg. arseniger Säure in 1 Ccm. enthielt. Durch Titriren mit frisch bereiteter Jodlösung wurde sodann der Gehalt der concentrirteren Lösung an arseniger Säure festgestellt; ich fand als Mittel von 6 gut übereinstimmenden Versuchen 0,09974 gr. arsenige Säure. Es waren also in 1 Ccm. nicht 0,2 mlg., sondern nur 0,1994 mlg. arsenige Säure enthalten. (Bei einer Trockenbestimmung, die mit circa 1,5 gr. vorgenommen wurde, liess sich nach 4wöchentlichem Liegen im Exsiccator absolut keine Gewichtsabnahme constatiren.) Obiger Fehler ist derart gering, dass er wohl vernachlässigt werden darf; ich werde daher bei meinen Angaben der angewandten Arsenmengen immer von vollen Hundertsteln arseniger Säure reden, nicht die hohen, diesen sehr nahe stehenden Brüche, anführen.

Ich schnitt nun je 100 Q.-Cm. meiner Tapete in kleine Stücke, brachte diese in je ein Porzellanschälchen und tränkte die Tapetenstückchen mit verschiedenen bekannten Mengen arseniger Säure, übergoss sodann die Tapetenstückchen jeder Schale mit 50 Ccm. Salpetersäure 1,4 sp. Gew., setzte die Schälchen auf's Dampfbad und rührte den Inhalt derselben mit dem zu jeder Schale gehörenden Glas-

stabe so lange um, bis die Tapetenstückchen zu einem homogenen Brei zergangen waren. Als nach 3—4 Stunden kein Geruch nach Salpetersäure mehr zu constatiren war, nahm ich den trockenen Rückstand jedes Schälchens in 50 Ccm. einer 1:8 verdünnten Schwefelsäure auf und brachte den nunmehrigen Inhalt jeder Schale in eine kleine Kochflasche, die für 2 Stunden auf's Dampfbad gesetzt wurde. Nach angegebener Zeit filtrirte ich durch Filtra vorgeschriebener Grösse und setzte, nachdem die Filtrate völlig erkaltet waren, 2 Marsh'sche Apparate — ich experimentirte gewöhnlich mit 2 Apparaten zu gleicher Zeit — von 300 Ccm. Capacität, die mit je 10 gr. gepulvertem Zink beschickt waren, durch je 45 Ccm. verdünnter Schwefelsäure von angegebener Concentration in Thätigkeit und konnte bald, da nach 5—6 Minuten die atmosphärische Luft aus denselben vertrieben war, mit der Erhitzung der Beschlagröhren vor ihrer Einschnürung durch einen Bunsenbrenner beginnen und den zu untersuchenden Tapetenauszug eintragen. Sodann spülte ich mit dem zu 100 Ccm. fehlenden Rest von 5 Ccm. verdünnter Schwefelsäure die Trichter- röhren der Gasentbindungsflaschen nach und schüttelte den Inhalt der Flaschen um. Nach Ablauf von genau 10 Minuten wurden die Experimente geschlossen und die Beschlagröhren — die mir zu Gebote stehenden hatten  $5\frac{1}{2}$  bis  $6\frac{1}{2}$  mm. Lichtung und  $1\frac{1}{2}$  mm. Wandstärke — durch Verlacken vor Zutritt atmosphärischer Luft geschützt.

In gleicher Weise behandelte ich meine Leinwand, den Baumwollenstoff, die Wolle und die Seide; nur wurden hier in jedes Schälchen 200 Q.-Cm. des Stoffs gebracht und mit jedem dieser Stoffe nur 6 Experimente gemacht, da diese Anzahl genügend schien, um durch Vergleich der erhaltenen Spiegel die Frage, ob es gleichgültig

sei, aus welcher Stoffart man Arsen nachzuweisen hätte, zu bejahen.

Jetzt konnte constatirt werden, dass die von Dragendorff empfohlene Bezeichnung «hinsichtlich seines Arsengehalts unschädlich» einem Stoffe zukomme, der in 100 resp. 200 Q.-Cm. höchstens  $\frac{3}{100}$ — $\frac{6}{100}$  mlg. arseniger Säure enthält, dagegen ein Stoff als «arsenhaltig» zu bezeichnen ist, der  $\frac{32}{100}$  mlg. in genannter Flächengrösse enthält und als «stark arsenhaltig», wenn in gleichem Flächeninhalt  $\frac{70}{100}$  —  $\frac{80}{100}$  mlg. arseniger Säure enthalten sind.

Ich legte mir weiter die Frage vor, ob bei dem Dragendorff'schen Extractionsverfahren sämmtliches im Untersuchungsobject vorhandene Arsen in den Auszug übergeht. Zur Beantwortung dieser Frage musste nachgewiesen werden, dass in den nach Abfiltriren der Auszüge restirenden Filterrückständen nach gründlichem Auswaschen mit Wasser kein Arsen mehr vorhanden sei. — Solche Filterrückstände hat man nur beim Verarbeiten von Leinwand, Baumwolle und Tapeten; Wolle und Seide geben keine greifbaren, da die animalische Faser unter starkem Aufschäumen in heisser Salpetersäure angegebener Concentration zergeht und der nach dem Verdampfen letzterer zurückbleibende Rückstand sich in verdünnter Schwefelsäure nahezu vollkommen klar löst. Ich habe nun die nach Verdampfen der Salpetersäure restirenden Rückstände einiger Tapeten-, Leinwand- und Baumwollenstoffstücke, die mit grösseren Arsenmengen imprägnirt waren, nach 2stündigem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$  gut ausgewaschen, sodann mit Schwefelsäure stärkerer Concentration längere Zeit hindurch digerirt, — es gelang kein Mal bei Prüfung dieses 2ten Auszuges einen Arsenspiegel

zu erzeugen. Andere Rückstände habe ich nach der später zu schildernden amtlichen schwedischen Methode, weitere nach Schmelck behandelt; es ist mir keinmal gelungen, im Rückstande Arsen aufzufinden. Gegen eine derartige Lösung dieser Frage lässt sich aber der Einwand erheben, dass das Extractionsverfahren nach Dragendorff vielleicht nur genügend sei, wenn es sich um eben hineingebrachte arsenige Säure handle. Aus diesem Grunde schien es mir erforderlich zur Beantwortung der Frage, ob sämtliches im Untersuchungsobject vorhandene Arsen bei dem Extractionsverfahren nach der Dragendorff'schen, sowie den übrigen später zu schildernden Methoden in dem zu prüfenden Auszuge vorhanden sei, zur Untersuchung nicht meine relativ arsenfreien Stoffe zu verwenden, in die ich bestimmte Quantitäten arseniger Säure hineinbrachte, sondern arsenhaltige Tapeten und Gewebe, wie sie sich im Handel finden, denen das Arsen in den verschiedensten Verbindungen anhaftet. Um mit solch' arsenhaltigen Stoffen experimentiren zu können, untersuchte ich nach der Dragendorff'schen Methode eine Reihe von Tapeten und Geweben und zwar eine etwas grössere Anzahl genannter Stoffe, um mich zugleich einigermaßen über die Häufigkeit des Vorkommens von Arsen in Stoffen inländischer Industrie zu orientiren. Eine Aufzeichnung der Ergebnisse dieser Untersuchungen gebe ich später; an dieser Stelle möchte ich constatiren, dass es mir selbst bei den arsenreichsten Stoffen niemals gelang nach vorausgegangener Zerstörung derselben mit Salpetersäure und 2stündigem Digeriren der Rückstände mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Dampfbade in den ausgewaschenen Filterrückständen nach irgend einer Methode Arsen nachzuweisen.

Die nach der Dragendorff'schen Methode ge-

wonnenen Arsenspiegel sind scharf conturirt und, falls nicht grössere Arsenmengen (nicht mehr, als c.  $\frac{30}{100}$  mlg. arseniger Säure) im Untersuchungsobject zugegen sind, auf eine nur 3—4 Cm. lange Wandstrecke der Beschlagröhren localisirt. Die relative Kürze und die gleichmässige Intensität der Spiegel rührt offenbar daher, dass der Gasstrom in der Beschlagröhre bei Anwendung einer 1:8 verdünnten Schwefelsäure kein stürmischer ist, und dass er während der ganzen Zeit des Prüfungsverfahrens nahezu vollkommen gleichmässig bleibt, es also auch zu einer gleichmässigen Ablagerung der Arsenpartikel und bei der relativ geringen Stromgeschwindigkeit zu einer ruhigen Absetzung derselben an einer verhältnissmässig kurzen Strecke des Beschlagrohrs kommt. Der Beweis dafür, dass dieser Schluss bezüglich der Kürze und gleichmässigen Intensität der nach Dragendorff gewonnen Spiegel ein richtiger ist, kann leicht geliefert werden, indem man die Stromgeschwindigkeit im Beschlagrohr alterirt. Um diese beliebig steigern oder verlangsamen zu können, führte ich durch den Stopfen der Gasentbindungsflasche ein drittes, fast bis zum Boden der Flasche reichendes Glasrohr und setzte dieses mit dem Gashahn eines mit reinem Wasserstoffgas gefüllten Gasometers in Verbindung. Zahlreiche Versuche, die ich mit gleichen Mengen arseniger Säure unter sonst vollkommen gleichen Verhältnissen ausführte, lehrten mich, dass die Spiegel um so schwächer, länger und in ihren Conturen verwaschener werden, je mehr Gas man während des Experiments aus dem Gasometer zuströmen lässt, dass ferner die Zersetzung des gebildeten Arsenwasserstoffs mit zunehmender Stromgeschwindigkeit des Gases in der Beschlagröhre fällt. Dieser letztere Umstand wird dadurch bewiesen, dass man bei Anwendung von

z. B.  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger Säure bei geschlossenem Gashahn des Gasometers an der nicht angezündeten Spitze an einem mit angesäuerter Silberlösung durchtränkten Stück Filtrirpapier erst nach längerer Zeit eine leichte Schwärzung constatiren kann, während eine solche fast momentan auftritt, wenn der Gashahn um ein Gewisses geöffnet wird.

Um mich über die Intensität des Gasstromes zu unterrichten, habe ich die während der 10 Minuten langen Prüfungsdauer producirte Gasmenge gemessen. Sie betrug bei Einwirkung von 100 Ccm. einer 1:8 verdünnten Schwefelsäure auf 10 gr. meines gepulverten Zinks durchschnittlich circa 500 Ccm. und war die Menge des in der ersten Hälfte der Versuchszeit entwickelten Gases durchschnittlich nur um 25 Ccm. grösser, als die während der letzten 5 Minuten producirte.

Durch Vergleich mit Spiegeln, die ich erhalten hatte, indem ich bekannte Mengen arseniger Säure in 100 resp. 200 Q.-Cm. meiner Stoffe, die in so weit arsenfrei waren, dass genannte Flächengrösse derselben nach der Dragendorff'schen Methode verarbeitet keinen Arsenspiegel gab, war es möglich eine Schätzung der in 100 resp. 200 Q.-Cm. arsenhaltigen Stoffe enthaltenen Arsenquantität vorzunehmen. Eine solche Schätzung des Arsengehalts ist meiner Ansicht nach sehr wohl möglich, da die Spiegel unter Anwendung derselben Materialien in gleicher Menge, gleich grosser Apparate und unter Beobachtung der gleichen Prüfungsdauer gewonnen sind. Sie ist bei dem deutlichen Ausgeprägtsein und der scharfen Markirung der nach der Dragendorff'schen Methode erhaltenen Arsenspiegel bei Vorhandensein von nicht mehr, als  $\frac{10}{100}$  mlg. arseniger Säure im Untersuchungsobject wohl bis auf  $\frac{1}{100}$  mlg. genau anzuführen; dass eine Täuschung um  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{2}{100}$  ja

$\frac{1}{100}$  mlg. vorkommen kann, wenn im Untersuchungsobject  $\frac{20}{100}$  oder gar  $\frac{30}{100}$  mlg. arseniger Säure enthalten sind, wird allerdings zugestanden werden müssen.

Diese Schätzung führte ich in der Weise aus, dass ich die aus bekannten Arsenmengen erhaltenen Spiegel nach Massnahme ihres Arsengehalts geordnet auf einer weissen Unterlage ausbreitete und nun, sobald ich aus einem arsenhaltigen Stoff einen Spiegel erhielt, durch Nebeneinanderlegen und Vergleichen den Gehalt desselben an Arsen feststellte.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der untersuchten Stoffe und der ihnen zukommenden Arsenwerthe.

Es wurden untersucht:

I. 7 Möbelkattune. 3 derselben gaben bei Verarbeitung von 200 Q.-Cm. keinen Spiegel, in 4 fand sich Arsen und zwar in 200 Q.-Cm. des Stoffes:  $\frac{1}{100} \cdot \frac{25}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{8}{100}$ .

II. 14 bedruckte Kleiderkattune. 5 gaben keinen Spiegel, in 9 fand sich Arsen und zwar in 200 Q.-Cm.:  $\frac{1}{100} \cdot \frac{19}{100} \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{11}{100} \cdot \frac{12}{100} \cdot \frac{8}{100} \cdot \frac{15}{100} \cdot \frac{10}{100}$ .

III. 1 einfarbiger Baumwollenstoff (hellbraun). Der Arsengehalt desselben war nicht schätzbar, weil unmittelbar nach dem Eintragen des Auszuges in die Gasentbindungsflasche ein gegen eine Kerzenflamme vollkommen undurchsichtiger Spiegel auftrat.

IV. 6 Baumwollgarne verschiedener Farbe. Um die zu untersuchende Quantität festzustellen wurden 200 Q.-Cm. eines aus gleicher Fadenstärke gefertigten Gewebes abgemessen, gewogen und sodann eine gleich schwere Menge der Garne in Arbeit genommen. 3 gaben keinen Spiegel, in 3 fand sich Arsen und zwar in einer 200 Q.-Cm. entsprechenden Menge  $\frac{6}{100} \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{2}{100}$ .

V. 35 Wollenstoffe verschiedenster Farben. 23 gaben keinen Spiegel, in 12 Stoffen fand sich Arsen und zwar in 200 Q.-Cm.  $\frac{1}{100} \cdot \frac{3}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{5}{100} \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{13}{100} \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{5}{100} \cdot \frac{2}{100}$ . In einem Falle, es handelte sich um einen dunkel roth-braunen Stoff, war der Arsengehalt nicht schätzbar, weil sehr bald nach dem Eintragen des Auszuges in die Gasentbindungsflasche ein gegen eine Kerzenflamme vollkommen undurchsichtiger Spiegel auftrat.

VI. 2 Halbseidenzeuge. (Atlas). In 200 Q.-Cm. dieser Stoffe fand sich kein Arsen.

VII. 8 Seidenzeuge verschiedener Farbe. 2 gaben keinen Spiegel, in 6 fand sich Arsen und zwar in 200 Q.-Cm.  $\frac{1}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{2}{100}$  mlg. arseniger Säure.

VIII. 24 Tapetenmuster. Keinen Arsenspiegel gaben 8, in 16 fand sich Arsen und zwar in 100 Q.-Cm.  $\frac{4}{100} \cdot \frac{7}{100} \cdot \frac{7}{100} \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{7}{100} \cdot \frac{3}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{7}{100} \cdot \frac{7}{100} \cdot \frac{16}{100} \cdot \frac{7}{100} \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{3}{100} \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{2}{100}$ .

Ich muss hier bemerken, dass ich nicht Tapeten verschiedenster Farben untersuchte, sondern, um sicher in den Besitz arsenhaltiger Tapeten zu gelangen, mir nur gelbbraune und graue Muster auswählte, weil nach der auf einer beträchtlichen Anzahl von Untersuchungen beruhenden practischen Erfahrung Lyttkens<sup>1)</sup> diese am häufigsten arsenhaltig zu sein pflegen. Die soeben gemachten Angaben sind daher nicht geeignet bezüglich der Häufigkeit des Vorkommens von Arsen in Tapeten Aufklärung zu geben, was allerdings auch die oben angeführten Ergebnisse der Untersuchungen an Geweben nicht vermögen, da für statistische Erhebungen die Anzahl der untersuch-

1) Landw. Versuchsstat. Bd. XXVI. pag. 305.

ten Stoffe natürlich eine viel zu geringe ist. Wenn ich mir aus der geringen Zahl der ausgeführten Untersuchungen überhaupt erlauben darf Schlüsse zu ziehen, so können es nur die sein, dass erstens Arsen um so häufiger gefunden wird, je billiger die zu untersuchenden Stoffe sind, dass es sich zweitens besonders häufig in bedruckten Zeugen verschiedenster Farben findet, dass nicht die vom Publicum gefürchteten und gemiedenen grünen Zeuge besonders arsenhaltig sind, sondern die rothen und roth-braunen. Dieser letzte Schluss bezüglich der Häufigkeit des Vorkommens von Arsen in verschieden gefärbten Geweben steht in vollkommenem Einklang mit den Lyttkens'schen Erfahrungen, die an Erzeugnissen norwegischer und schwedischer Industrie gemacht wurden.

Aus der Reihe der aufgeführten Stoffe wählte ich mir 10 aus, um an diesen insbesondere zu constatiren, ob das in ihnen enthaltene Arsen durch das verschiedene Extractionsverfahren der demnächst zu schildernden Methoden zum Nachweise von Arsen in Tapeten und Gespinnsten vollkommen entzogen wird.

Diese 10 Stoffe waren:

	Arsengehalt
I. hellrothe Seide . in 200 Q.-Cm. = $\frac{1}{100}$ mlg. ars. Säure	
II. braune Seide . . . . . 200 . . . = $\frac{2}{100}$ . . . .	
III. dunkelgraue Tapete . . . . . 100 . . . = $\frac{3}{100}$ . . . .	
IV. Wollenzug, blau und roth gestreift . 200 . . . = $\frac{4}{100}$ . . . .	
V. gelb-braun. Kleiderkattun . . . . . 200 . . . = $\frac{6}{100}$ . . . .	
VI. dunkelbraun-graue Tapete . . . 100 . . . = $\frac{16}{100}$ . . . .	

## VII. Kleiderkattun;

Fond blau mit gel- Arsengehalt  
ben u. roth. Streif. in 200 Q.-Cm. =  $\frac{20}{100}$  mlg. ars. Säure

## VIII. Möbelkattun;

Fond dunkelblau  
mit rothen und  
gelben Blumen . « 200 « =  $\frac{25}{100}$  « « «

IX. dunkelrothbraunes Wollenzeug. Der Arsengehalt war nicht schätzbar, da sich sehr bald nach dem Eintragen des Auszuges ein gegen eine Kerzenflamme vollkommen undurchsichtiger Spiegel bildete. Eine mit 10 gr. = 1030 Q.-Cm. ausgeführte quantitative Bestimmung ergab 0,0228 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 4,4 mlg. ars. Säure in 200 Q.-Cm.

X. hellbraun. Baumwollenstoff. Der Arsengehalt desselben war nicht schätzbar, da sich unmittelbar nach Eintragen des Auszuges in die Gasentbindungsflasche ein gegen eine Kerzenflamme vollkommen undurchsichtiger Spiegel bildete. Eine mit 10 gr. = 1070 Q.-Cm. ausgeführte quantitative Bestimmung ergab 0,0937 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 18,2 mlg. ars. Säure in 200 Q.-Cm.

Ich will hier bemerken, dass ich mich für die Auswahl der 8 ersten der aufgeführten Stoffe erst entschieden habe, nachdem ich von jedem einzelnen derselben 100 resp. 200 Q.-Cm. 3 mal untersucht und gut übereinstimmende Spiegel erhalten hatte, dass ich weiter in sorgfältigster Weise die Schätzung des Arsengehalts derselben durch Vergleich mit Spiegeln vorgenommen habe, die ich mir durch Eintragen bekannter Mengen arseniger Säure in meine relativ arsenfreien Stoffe darstellte, dass ich solche Vergleichsspiegel gleichfalls in mehreren Exemplaren besass.

Methode nach Thoms<sup>1)</sup>.

Auch diese arbeitet mit dem Marsh'schen Apparat, der aus einer Gasentbindungsflasche von 500 Ccm. Capacität und einer Trockenröhre von 20 Cm. Länge und  $1\frac{1}{2}$  Cm. Lichtung besteht. Die Trockenröhre ist zur Hälfte mit Kalihydrat, zur Hälfte mit Chlorcalcium zu füllen. Als Beschlagröhren dienen starkwandige Glasröhren, wie solche zu Stickstoffbestimmungen und Elementaranalysen benutzt werden; sie sollen an der Stelle, wo beim Versuch der Arsenspiegel zu erwarten ist, 3—4 mm. äusseren Durchmesser messen.

Die Grösse der in Arbeit zu nehmenden Zeug- resp. Tapetenstücke ist auf 100 Q.-Cm. fixirt. Dieses Stück soll in zerkleinertem Zustande mit 50 Ccm. einer 1 : 7 (1 Volumth. dest. Schwefelsäure auf 7 Volumth. dest. Wassers) verdünnten Schwefelsäure entweder eine halbe Stunde lang gekocht, oder 2 Stunden lang auf dem Dampfbade digerirt werden. Nach angegebener Zeit soll der Auszug durch ein trockenes Filter von circa 10 Ccm. Durchmesser filtrirt werden; ein nachträgliches Nachwaschen der Filtrerrückstände soll nicht stattfinden.

Finden sich auf einem Stück Tapete oder Gewebe angegebener Grösse nicht alle Farben in dem Verhältniss, wie sie im Auszuge enthalten sind, so ist ein grösseres Stück abzumessen und mit einer grösseren Quantität Schwefelsäure angegebener Concentration zu behandeln, doch soll das in den Marsh'schen Apparat gelangende Quantum des Auszuges 50 Ccm. betragen und einem Stück von 100 Q.-Cm. entsprechen.

1) Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Samen-Control-Station zu Riga. Heft IV 1882, pag. 155.

Sollte der im Marsh'schen Apparate vorgenommene Versuch bei Gegenwart grösserer Mengen organischer Stoffe durch Ueberschäumen misslingen, oder aber bei Gegenwart von Schwefelmetallen durch Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas resp. Abscheidung unlöslichen Schwefelarsens gestört werden, so sollen die 100 Q.-Cm. des zu untersuchenden Stoffs mit 50 Ccm. Salpetersäure spec. Gewicht 1,4 übergossen werden. Die Salpetersäure soll sodann durch Eindampfen verflüchtigt und der Rückstand mit 50 Ccm. Schwefelsäure angegebener Concentration aufgenommen werden.

Die Auszüge sind in die mit 10 gr. Zink und 50 Ccm. Schwefelsäure beschickten Gasentbindungsflaschen erst dann einzutragen, wenn aus dem Apparat die atmosphärische Luft deplacirt und die Beschlagröhren vor ihrer Einschnürung durch einen Bunsenbrenner oder eine gleich starke Wärmequelle erhitzt sind.

Je nach dem Ausfall des Versuchs qualificirt Thoms:

I. Als stark arsenhaltig, wenn nach 10 Minuten an der verengten Stelle der Beschlagröhre ein starker gegen ein Kerzenlicht undurchsichtiger Anflug entstanden ist, gleichzeitig sich verstärkte Gasentwicklung, und intensive Blaufärbung der am spitz ausgezogenen Ende der Beschlagröhre angezündeten Flamme constatiren lässt.

II. Als arsenhaltig, wenn nach 10 Minuten ein starker bis undurchsichtiger Anflug entstanden ist, ohne dass jedoch die erwähnte Blaufärbung der Flamme beobachtet werden kann.

III. Als Spuren Arsens enthaltend, wenn nach 10 Minuten ein deutlich wahrnehmbarer Spiegel entstanden ist, dessen Intensität aber im Maximum einem solchen gleichkommt, der unter Anwendung von  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger

Säure bei 10 Minuten langer Prüfungsdauer erhalten wird. Dieses  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger Säure ist in 50 Ccm. Schwefelsäure angegebener Concentration gelöst in den Marsh'schen Apparat zu bringen.

IV. Als arsenfrei, wenn nach 10 Minuten kein Anflug wahrnehmbar ist.

Für unschädlich und verwendbar hält Thoms Tapeuten und Gewebe, die nach den von ihm proponirten, soeben in gedrängter Kürze referirten Normen verarbeitet mit den Bezeichnungen «arsenfrei» und «Spuren Arsens enthaltend» zu belegen sind.

Die Apparate, mit denen ich arbeitete, stellte ich mir genau in den von Thoms vorgeschriebenen Grössenverhältnissen zusammen.

Die Beschlagröhren, die hinter der zu erhitzenden Stelle auf 3—4 mm. äusseren Durchmesser ausgezogen wurden, fertigte ich mir aus Verbrennungsröhren von 1,4—1,7 Cm. Lichtung und 2,0—2,5 mm. Wandstärke.

In Bezug auf die Form, in welcher die bei jedem Versuch zu verwendenden 10 gr. Zink in die Gasentbindungsflasche zu bringen sind, enthalten die Thoms'schen Propositionen keine näheren Angaben. Aus früher erörterten Gründen habe ich auch bei Ausführung meiner Versuche nach dieser Methode gepulvertes Zink verwandt, von dem zu jedem Versuche genau 10 gr. abgewogen wurden.

Ich fertigte mir nun zunächst eine Reihe von Spiegeln an, indem ich bestimmte Quantitäten meiner wässerigen Lösung arseniger Säure in die mit 50 Ccm. Schwefelsäure angegebener Concentration und 10 gr. gepulvertem Zink beschickte Gasentbindungsflasche von 500 Ccm. Capacität erst dann eintrug, als die atmosphärische Luft aus dem



Apparat bereits vertrieben und die Beschlagröhre erhitzt war. Unmittelbar nach Eintragung der arsenigen Säure, was 6—7 Minuten nach Zusammenbringen des Zinks mit der Schwefelsäure geschehen konnte, wurde das Trichterrohr der Gasentbindungsflasche durch Nachgiessen weiterer 50 Ccm. Schwefelsäure angegebener Concentration nachgespült.

Nach 10 Minuten langer Prüfungszeit liess sich ein leiser Arsenanflug constataren, wenn  $\frac{4}{100}$  mlg. arseniger Säure in den Marsh'schen Apparat gebracht worden waren; bei Anwendung von  $\frac{3}{100}$  mlg. arseniger Säure erschien die Beschlagröhre, gegen eine weisse Unterlage gehalten, ebenso hell und durchsichtig, wie vor dem Versuch. Die Bezeichnung «arsenfrei» kommt also nach Thoms Stoffen zu, die in 100 Q.-Cm. weniger als  $\frac{4}{100}$  mlg. arseniger Säure enthalten, vorausgesetzt, dass bei dem von Thoms empfohlenen Extractionsverfahren sämmtliches im Untersuchungsobject vorhandene Arsen in den Auszug übergeht.

Der obere Grenzwert für die Bezeichnung «Spuren Arsen enthaltend» wird durch den unter Anwendung von  $\frac{10}{100}$  mlg. arseniger Säure dargestellten, deutlich wahrnehmbaren Spiegel angegeben. Dieser stellt zugleich das in 100 Q.-Cm. eines Stoffes zulässige Maximum an Arsen dar. Einen Grenzwert für die Begriffe «arsenhaltig» und «stark arsenhaltig» aufzustellen, getraue ich mir nicht; die Grenze ist, wie der Autor selbst zugesteht, keine scharfe.

Um das Verhalten der aus verschiedenen Stoffarten hergestellten Schwefelsäureauszüge im Marsh'schen Apparat zu studieren, schnitt ich je 100 Q.-Cm. meiner relativ arsenfreien Tapete, Leinwand, meines Baumwollensstoffes, der

Seide, sowie des Flanells in kleine Stücke, brachte diese in kleine Bechergläser, trug sodann in jedes bestimmte Quantitäten arseniger Säure ein und endlich 50 Ccm. Schwefelsäure angegebener Concentration. Die mit Uhrgläsern zugedeckten Bechergläser brachte ich dann für 2 Stunden aufs Dampfbad. Von dem, einem zweistündigen Digeriren auf dem Dampfbade als gleichwertig hingestellten, Process halbstündigen Kochens nahm ich Abstand, weil bei letzterem ein Verlust an Auszugsmasse durch Ueberspritzen kaum vollkommen hätte vermieden werden können, sicher eine Concentration der angewandten Schwefelsäure eingetreten wäre. Ich filtrirte sodann durch Filtra vorgeschriebener Grösse, erlaubte mir aber hierbei, um nicht die von den Geweben imbibirte Auszugsmasse zu verlieren, ihnen dieselbe durch Ausringen in Mullfiltern zu entziehen. Die erkalteten Auszüge brachte ich dann in Marsh'sche Apparate und konnte nun beobachten, dass die aus meiner Tapete, der Leinwand und dem Baumwollensstoff hergestellten garkein Aufschäumen zeigten; bei den Auszügen aus meinem weissen schweren Seidenstoff war allerdings anfangs geringes Aufschäumen zu beobachten, doch entstand durch dasselbe keine Schädigung des Resultats d. h. Auszüge, die aus Stücken hergestellt waren, in die ich  $\frac{4}{100}$  mlg. arseniger Säure hineingebracht hatte, gaben einen eben noch erkennbaren Arsenanflug, wie er kaum stärker erhalten wird, als wenn man  $\frac{4}{100}$  mlg. arseniger Säure in 50 Ccm. Schwefelsäure angegebener Concentration gelöst in den Marsh'schen Apparat bringt. Anders ging es mir mit den aus dem Flanell hergestellten Auszügen; hier war es nicht möglich, die Experimente zu Ende zu führen, da das Schäumen ein derart heftiges war, dass die ganze Gasentbindungsflasche sich mit Schaum füllte. Aehnliche Beob-

bachtungen, die ich an anderen Wollstoffen machte, scheinen mir dafür zu sprechen, dass dieses Schäumen nicht allein durch die beim Pappen der Gewebe verwandten Leim- und Stärkestoffe herbeigeführt wird, sondern dass auch die reine mit Schwefelsäure digerirte Wollfaser in den Auszug einen Stoff übergehen lässt, der Schäumen veranlasst. Ist das Schäumen irgend beträchtlich, so wird die Gasentwicklung dadurch beeinträchtigt und sind somit die erhaltenen Resultate auch keine zuverlässigen.

Von weiterem Interesse war die Frage, ob ein 2stündiges Digeriren auf dem Dampfbade mit einer Schwefelsäure vorgeschriebener Concentration hinreichend ist, um sämmtliches im Untersuchungsobject vorhandene Arsen zu extrahiren. Diese Frage löste ich in der Weise, dass ich von den 10 ausgewählten arsenhaltigen Stoffen je 100 resp. 200 Q.-Cm. einem 2stündigen Digeriren bei 100° mit 50 Ccm. Schwefelsäure der von Thoms angegebenen Concentration unterwarf, die Auszüge abfiltrirte, im Marshschen Apparat 10 Minuten lang prüfte und eine Schätzung des Arsengehalts der erhaltenen Spiegel vornahm, indem ich sie mit den unter Anwendung bekannter Mengen arseniger Säure gewonnenen verglich. Die nach dem Abfiltriren der Schwefelsäureauszüge restirenden Filtrerrückstände wusch ich mit reichlichen Mengen destillirten Wassers aus, verarbeitete sie nach der Dragendorff'schen Methode und nahm wiederum eine Schätzung der etwaig aufgefundenen Arsenmengen vor.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Resultate dieser Untersuchung:

Bezeichnung der Stoffe.	Angabe der Grösse des in Arbeit genommenen Stücks, nebst Angabe der in demselben enthaltenen Arsenmenge nach Schätzung resp. quantitativer Bestimmung.	Schätzung der während 2stündigen Digerirens in die Schwefelsäure übergegangenen Arsenmengen durch Vergleich mit nach Thoms erhaltenen Spiegeln.	Schätzung der in den ausgewaschenen Filtrerrückständen, die n. Dragendorff verarbeitet wurden, aufgefundenen Arsenmengen.
I. Hellrothe Seide.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{1}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel, mässiges Aufschäumen.	Kein Spiegel.
II. Braune Seide.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{2}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel, mässiges Aufschäumen.	Kein Spiegel.
III. Dunkelgraue Tapete.	100 Q.-Cm. enth. $\frac{3}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.	Kein Spiegel.
IV. Blau und roth gestreift. Wollenzeug.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{4}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.	Spiegel = $\frac{2}{100}$ mlg. ars. Säure.
V. Gelb-brauner Kleiderkattun.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{6}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.	Spiegel = $\frac{6}{100}$ mlg. ars. Säure.
VI. Dunkelbraun-graue Tapete.	100 Q. Cm. enth. $\frac{10}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{10}{100}$ — $\frac{11}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{2}{100}$ — $\frac{3}{100}$ mlg. ars. Säure.
VII. Kleiderkattun, Fond blau mit gelben u. rothen Streifen.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{20}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{12}{100}$ — $\frac{14}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{8}{100}$ mlg. ars. Säure.
VIII. Möbelkattun, Fond dunkelblau mit roth-gelben Blumen.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{25}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{7}{100}$ — $\frac{9}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{14}{100}$ mlg. ars. Säure.
IX. Dunkelrothbraunes Wollenzeug.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{4,4}{100}$ mlg. ars. Säure.	Das Experiment kann in Folge Ueberschäumens nicht zu Ende geführt werden.	Starker gegen eine Kerzenflamme undurchsichtiger Spiegel.
X. Hellbrauner Kleiderkattun.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{18,2}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel gegen Kerzenlicht vollkommen undurchsichtig.	Starker gegen eine Kerzenflamme undurchsichtiger Spiegel.

Wie aus obiger Tabelle zu ersehen ist, war das in Vorschlag gebrachte Extractionsverfahren mit Schwefelsäure allein nur bei 3 der so untersuchten Stoffe hinreichend, um sämtliches Arsen in den Auszug zu bringen.

Da T h o m s bezüglich Tapeten die Angabe macht, dass es ihm nie gelungen sei, im Filterrückstande Arsen nachzuweisen, so befürchtete ich, dass der aus dem Filterrückstand meiner mit VI bezeichneten Tapete gewonnene,  $\frac{2}{100}$ — $\frac{3}{100}$  mlg. arseniger Säure entsprechende Spiegel viel leicht durch mangelhafte Reinigung des angewandten Apparats entstanden sein könnte. Ich nahm aus diesem Grunde eine nochmalige Untersuchung vor und kam, nachdem ich mich durch einen eingeschobenen blinden Versuch von der Reinheit des anzuwendenden Apparates überzeugt hatte, zu dem gleichen Resultat. Dieser Umstand veranlasste mich, die ausgewaschenen Rückstände 6 anderer arsenhaltiger Tapeten zu untersuchen, doch gelang es mir in keinem Falle Arsen aufzufinden.

Die ausgeführten Versuche lehrten mich, dass die Herstellung von Beschlagröhren aus Verbrennungsröhren 6—7 mal mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Verfertigung solcher aus schwerschmelzbaren Glasröhren des von D r a g e n d o r f f empfohlenen Calibers, dass in Folge des 10—12 mal höheren Gewichts ersterer sich die Herstellungskosten dementsprechend höher stellen. Ein weiterer Umstand, der gegen die Anwendung der aus starkkalibrigen Verbrennungsröhren gefertigten Beschlagröhren spricht, ist der, dass in ihnen die Zersetzung des Arsenwasserstoffs in Wasserstoff und metallisches Arsen bei gleichbleibender Wärmequelle eine weniger ausgiebige ist, als in solchen, wie sie bei der Besprechung der D r a g e n d o r f f'schen Methode näher beschrieben sind. Der Beweis für den

soeben ausgesprochenen Satz wird durch folgende Versuche, die mit  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{2}{10}$  mlg. arseniger Säure vorgenommen wurden, erbracht. Bei Anwendung dünnkalibriger Beschlagröhren gelang es erst nach längerer Zeit an einem mit angesäuerter Silberlösung getränkten Stück Filtrirpapier, das vor die Spitze der Beschlagröhren gehalten wurde, eine leichte Schwärzung wahrzunehmen. Eine solche trat in weit kürzerer Zeit ein, wenn starkkalibrige, aus Verbrennungsröhren hergestellte Beschlagröhren verwandt wurden. Aber auch in den starkkalibrigen Beschlagröhren konnte das Arsenwasserstoffgas mindestens ebenso vollständig zersetzt werden, wenn man die Wärmequelle verstärkte, statt des gewöhnlichen einhülsigen Bunsenbrenners einen solchen mit 3 dicht nebeneinander gelagerten Hülisen verwandte. Bei Anwendung von Leuchtgas hat die durch das starke Kaliber der Beschlagröhren herbeigeführte etwas weniger vollkommene Zersetzung des Arsenwasserstoffs keine schwerwiegende Bedeutung, dort aber, wo zur Untersuchung nicht Leuchtgas und Bunsenbrenner zur Verfügung stehen, müsste, worauf bereits früher von D r a g e n d o r f f<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht worden ist, von einer Benutzung starkkalibriger Beschlagröhren Abstand genommen werden.

Die nach der T h o m s'schen Methode angefertigten Spiegel sind länger, weniger scharf conturirt und in ihrer ganzen Ausdehnung weniger gleichmässig intensiv, als die nach der D r a g e n d o r f f'schen Proposition gewonnenen. Diese weniger ausgeprägte Deutlichkeit rührt wohl daher, dass T h o m s eine doppelt so starke Schwefelsäure be-

1) Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Control-Station zu Riga 1882. Heft IV, pag. 171.

nutzt, als Dragendorff, dass in Folge dessen die Gasentwicklung eine weit lebhaftere und, wie mich Messungen der während der 10 Minuten langen Prüfungsdauer producirten Gasmenge lehrten, keine während der ganzen Versuchszeit gleichmässige ist; von den durchschnittlich in 10 Minuten aus Zinkpulver entwickelten 975 Ccm. Gas entfielen circa 600 Ccm. auf die ersten 5 Minuten, der Rest von circa 375 Ccm. auf die letzten 5 Minuten der Versuchszeit.

### Methode nach Lyttkens.<sup>1)</sup>

Es gehört diese zu den älteren schwedischen Untersuchungsmethoden; sie dürfte heute wohl bereits aufgegeben sein.

Das etwas umständliche Verfahren ist folgendes: die zu untersuchende Stoffprobe wird durch verdünnte Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt, zu der Lösung wird sodann etwas Natriumsulfit<sup>2)</sup> hinzugesetzt, um möglicher Weise vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren. Darauf wird filtrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stunden wird abermals filtrirt und die auf dem Filter zurückbleibende Fällung mit warmer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt, wobei Schwefelarsen und eine kleine Menge organischer Stoffe gelöst und in einer Porzellanschale aufgesammelt

1) Arsenik-Untersuchungen von Emil Lyttkens. Landwirth. Versuchsst. Bd. XXVI, pag. 305.

2) Bei Lyttkens steht wohl durch einen Druckfehler Natriumsulfat; da dieses bekanntlich kein Reductionsmittel ist, wurde Natriumsulfit angewandt.

werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockene verdampft, von Neuem mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt und sodann die nunmehrige Flüssigkeit solange eingedampft, bis sie farblos geworden ist und alle Chlorverbindungen weggegangen sind. Die so erhaltene Flüssigkeit wird dann in den Marsh'schen Apparat gebracht.

Der Vortheil dieser Methode besteht nach Lyttkens darin, dass alle organischen Stoffe vollständig oxydirt werden und dass man alles in der Probe enthaltene Arsen in 2 — 3 Ccm. concentrirt erhält, demgemäss der Marsh'sche Apparat auch nur ca. 30 Ccm. Capacität zu haben braucht.

Die im Gasentbindungsgefäss entwickelten Gase werden durch Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Als Behälter für diese dient ein kleiner Apparat, der aus 2, durch ein S-förmig gebogenes Rohr verbundenen Kugeln besteht. Von jeder dieser Kugeln geht ein Schenkelrohr ab, von denen das eine, rechtwinklig gebogene, luftdicht in den Stopfen des Gasentbindungsapparats eingefügt ist, während das andere, von der zweiten Kugel abgehende, zunächst ein Stück weit in schräger Richtung aufsteigt, dann stumpfwinklig umbiegt, um einen bequemen Anschluss an die Beschlagröhre zu geben. Beschiekt man diesen Apparat mit einigen Cubikcentimetern conc. Schwefelsäure, so füllt diese zunächst das S-förmig gebogene Verbindungsrohr der Kugeln und sammelt sich weiter in den unteren Segmenten beider Kugeln. Steigert sich bei Gasentwicklung im Marsh'schen Apparate der Druck, so ist das Gas genöthigt seinen Weg durch die Schwefelsäure zu nehmen, wobei es, wie es ja nicht anders zu erwarten ist, vorzüglich ausgetrocknet wird.

Das Zink empfiehlt Lyttkens in Form dünnen Blechs anzuwenden, wie man solches erhält, wenn man Stangen-zink am Gasgebläse schmilzt und das flüssige Metall auf eine Porzellanplatte abträufeln lässt.

Die auf circa 20 Minuten fixirte Prüfung soll unter Anwendung von Beschlagröhren mit 1,5–2,0 mm. innerem Durchmesser vorgenommen werden.

Nachdem ich mich durch einen blinden Versuch von der Reinheit der anzuwendenden Reagentien, Gefässe und Apparate überzeugt hatte, führte ich nach diesen Angaben 12 Versuche mit bekannten Mengen arseniger Säure, die ich in meine relativ arsenfreien Stoffe eintrug, aus. Bei meinen Versuchen nach dieser Methode benutzte ich als Gasenbindungsgefäss einen niedrigen Cylinder von 35 Ccm. Capacität, der zu jedem Versuche mit 5 gr. Zink und 25 Ccm. Schwefelsäure 1 : 8 beschickt wurde. Die zu untersuchenden Stoffproben wurden mit je 50 Ccm. Schwefelsäure 1 : 8 und 2 gr. Kaliumchlorat oxydirt; zur 2ten Oxydation wurden nur wenige Ccm. Schwefelsäure und 1 gr. Kaliumchlorat verwandt. In der Befürchtung, dass durch das zur Fällung benutzte Schwefelwasserstoffgas eine Fehlerquelle gegeben werden könnte, leitete ich das aus Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Gas bei 350–360° über Schwefelleber.

Die erhaltenen Spiegel — ich erhielt bereits einen bei Anwendung von  $\frac{2}{100}$  mlg. arseniger Säure — waren bei Gegenwart von nicht mehr als  $\frac{20}{100}$  mlg. arseniger Säure auf eine sehr kurze Wandstrecke der Beschlagröhre localisirt, sehr scharf conturirt, was bei der geringen Stromgeschwindigkeit in der Beschlagröhre nicht anders zu erwarten war.

Um festzustellen, ob durch das Extractionsverfahren dieser Methode sämmtliches in den Untersuchungsobjecten vorhandene Arsen in den Auszug übergeht, liess ich auf je 100 resp. 200 Q.-Cm. meiner 10 arsenhaltigen Stoffe 50 Ccm. einer 1 : 8 verdünnten Schwefelsäure und 2 gr. Kaliumchlorat 24 Stunden hindurch einwirken; behandelte dann das Filtrat nach der soeben angegebenen Methode, die ausgewaschenen Rückstände nach der Dragendorff'schen und führte sowohl nach der letzteren, als auch nach der ersteren, soweit meine Vergleichsspiegel reichten, eine Schätzung der erhaltenen Spiegel durch Vergleich mit den aus bekannten Mengen arseniger Säure gewonnen aus.

Wie nachstehende Tabelle zeigt, war nur in 6 der 10 in Arbeit genommenen Stoffe die Extraction eine vollständige.

Bezeichnung der Stoffe.	Angabe der Grösse des Stücks nebst Angabe der in demselben ent- haltenen Arsenmenge nach Schätzung resp. quantitativer Bestim- mung.	Schätzung der wäh- rend 24stündiger Ex- traction in Lösung ge- gangenen Arsenmen- gen durch Vergleich mit nach Lyttkens er- haltenen Spiegeln.	Schätzung der in den ausgewaschenen Fil- terrückständen, die n. Dragendorff verarbei- tet wurden, aufgefun- denen Arsenmengen.
I. Hellrothe Seide.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{1}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.	Kein Spiegel.
II. Braune Seide.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{2}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{2}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.
III. Dunkel- graue Tapete.	100 Q.-Cm. enth. $\frac{3}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{3}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.
IV. Blau und roth gestreift. Wollenzeug.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{4}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{4}{100}$ mlg. ars. Säure.	Kein Spiegel.
V. Gelb-braun- er Kleider- kattun.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{6}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{3}{100} - \frac{4}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{2}{100}$ mlg. ars. Säure.
VI. Dunkel- braun-graue Tapete.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{16}{100}$ mlg. ars. Säure.	Starker Spiegel, Ar- seng. nicht schätz- bar, weil kein so starker Vergleichs- spiegel vorhand. ist.	Kein Spiegel.
VII. Kleider- kattun, Fond blau mit gel- ben u. rothen Streifen.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{20}{100}$ mlg. ars. Säure.	Sehr starker gegen eine Kerzenflamme undurchsichtiger Spiegel.	Kein Spiegel.
VIII. Möbel- kattun, Fond dunkelblau mit roth-gel- ben Blumen.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{25}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{9}{100} - \frac{10}{100}$ mlg. ars. Säure.	Spiegel = $\frac{12}{100}$ mlg. ars. Säure.
IX. Dunkel- braunes Wollenzeug.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{4,4}{100}$ mlg. ars. Säure.	Sehr starker gegen eine Kerzenflamme vollkommen un- durchsicht. Spiegel.	Spiegel = $\frac{8}{100}$ mlg. ars. Säure.
X. Hellbraun- er Kleider- kattun.	200 Q.-Cm. enth. $\frac{18,2}{100}$ mlg. ars. Säure.	Unmittelbar nach Eintragen des Aus- zuges entsteht ein vollkommen un- durchsicht. Spiegel.	Sehr starker gegen eine Kerzenflamme undurchsichtiger Spiegel.

### Methode nach Schmelck <sup>1)</sup>.

Das Extractionsverfahren dieser Methode ist für Zeuge und Tapeten ein verschiedenes; von beiden Stoffen aber werden zur Untersuchung 200 Q.-Cm. verwandt. Sollten bei grossgemusterten Zeugen und Tapeten nicht alle Farben auf dem Stück angegebener Grösse in dem Verhältniss, wie sie im Stoff vorkommen, enthalten sein, so ist nach Schmelck ein grösseres Stück abzumessen, zu wiegen, in ganz kleine Stücke zu schneiden und vom Gemisch dieser eine 200 Q.-Cm. entsprechende Menge abzuwiegen und in Arbeit zu nehmen.

Zeuge und Garne, — von letzteren sollen zu jeder Untersuchung 5 gr. verwandt werden, — empfiehlt Schmelck in einem Erlenmeyer'schen Kolben von circa 250 Ccm. Capacität mit 30—60 Ccm. Salzsäure 15 % und 0,5 bis 3 gr. chlorsaurem Kali zu behandeln. Unter beständigem Umschütteln soll der Inhalt des Kolbens bis nahezu zum Siedepunkt erhitzt werden und weiter mit dem Umschütteln fortgefahren werden, bis die Farben möglichst vollständig destruiert sind. Sodann soll die in einen anderen Kolben übertragene Lösung solange erwärmt werden, bis kein Geruch nach Chlor mehr wahrzunehmen ist.

Bei Tapeten soll das 200 Q.-Cm. grosse Untersuchungsobject in kleine Stücke geschnitten werden, die einzeln in einen circa 50 Ccm. fassenden Porzellantiegel einzutragen sind, in dem 6—10 gr. einer Mischung von 1 Th. kohlen-saurem Natron und 2 Th. chlorsaurem Kali soweit erhitzt worden sind, dass ein eingetragenes Tapetenstückchen sofort zu brennen beginnt. Nach der Verbrennung ist der Inhalt des Tiegel in Salzsäure angegebener Concentration

1) Repert. der analyt. Chem. Jahrg. III 1883, pag. 321.

aufzunehmen und solange zu erwärmen, bis sämtliches Chlor fortgegangen ist.

Das Untersuchungsverfahren ist das nach Marsh-Berzelius. Die anzuwendende Gasentbindungsflasche von 200 Ccm. Capacität ist mit 10 gr. Zink zu beschicken und der Apparat durch Salzsäure 15 p. z. in Thätigkeit zu setzen. Als Trockenrohr dient ein Chlorcalciumrohr. Das Glührohr soll aus schwerschmelzbarem Glase gefertigt sein und an der Stelle, wo das Arsen sich absetzen soll, einen Durchmesser von 1,5—2 mm. haben. Vor jeder Untersuchung soll das Beschlagrohr 5 Minuten lang geglüht werden. Die Dauer der Prüfung selbst ist auf 20 Minuten fixirt und soll während des Prüfungsverfahrens die Intensität der Gasentwicklung eine derartige sein, dass das an der Spitze des Glührohr ausströmende Gas, entzündet, eine Flamme von 4—8 mill. Länge giebt.

Als die Gesundheit gefährdend und im Handel unzulässig sollen Stoffe angesehen werden, wenn es gelingt aus 200 Q.-Cm. resp. 5 gr. derselben Spiegel darzustellen, die solchen aus  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger Säure unter gleichen Verhältnissen gewonnenen gleichkommen, oder aber letztere an Intensität übertreffen. Um festzustellen, ob der aus einem Stoff erhaltene Spiegel in der That ein Arsen Spiegel ist, soll derselbe stets mit einer 2 % alkalisch reagirenden Lösung von unterchlorigsaurem Natron behandelt werden und als Arsenspiegel angesehen werden, wenn er unter dieser Behandlung verschwindet. Wird ein Spiegel erhalten, der sich nur theilweise in unterchlorigsaurem Natron auflöst, so soll die entstandene Lösung solange mit Salzsäure gekocht werden, bis dieselbe nicht mehr nach Chlor riecht. Sodann ist die Prüfung dieser Lösung in besprochener Weise im Marsh'schen Apparate auszuführen.

Wird ein in unterchlorigsaurem Natron löslicher, aber schwächerer Spiegel, als der unter Anwendung von  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger Säure gewonnene, erhalten, so soll nach Schmelck der Stoff in Bezug auf dieses Reglement als «arsenfrei» bezeichnet werden.

Solche unter Anwendung von  $\frac{1}{10}$  mlg. arseniger Säure gewonnenen Spiegel empfiehlt Schmelck in mindestens 4 Exemplaren anzufertigen, von denen der Untersucher 2 als Vergleichsspiegel für sich behält, 2 dem betreffenden Gesundheitsamt zustellt, um auch dieses in Stand zu setzen, Vergleiche mit aus arsenhaltigen Stoffen dargestellten Spiegeln vorzunehmen. Die Spiegel sollen, während das Glührohr noch in Verbindung mit der Gasenbindungsflasche ist, in die Glasröhren eingeschmolzen werden.

Nachdem ich mich von der Reinheit der anzuwendenden Reagentien in der von Schmelck proponirten Weise überzeugt hatte, nämlich bei einer Prüfung von 100 Ccm. 15 % Salzsäure, 25 gr. Zink, 5 gr. chlorsaurem Kali, 5 Ccm. einer 2 % Lösung unterchlorigsauren Natrons im Marsh'schen Apparat bei 35 Minuten langem Prüfungsverfahren keine Spur eines Arsenanfluges erhalten hatte, konnte ich an Versuche nach dieser Methode gehen. Bei diesen wandte ich das Zink aus früher erörterten Gründen in gepulverter Form an. Von der Salzsäure vorgeschriebener Concentration nahm ich, um den Apparat in Gang zu bringen, 25 Ccm. und zur Extraction das in Zeugen erhaltenen Arsens immer 50 Ccm. Salzsäure und 2 gr. chlorsaures Kali. Zur Darstellung der Vergleichsspiegel aus bekannten Mengen arseniger Säure 75 Ccm. Salzsäure. Es ist meiner Ansicht nach dringend geboten für die Untersuchung arsenhaltiger Stoffe nicht nur die gleiche Quantität von Zink, sondern auch von Salzsäure zu verwenden, wie zur Darstellung der Ver-

gleichsspiegel, da immer um so stärkere Spiegel erhalten werden, je weniger diluirt die Auszüge der arsenhaltigen Untersuchungsobjecte sind. Ich habe diese Erfahrung allerdings nicht speciell bei Ausführung von Versuchen nach dieser Methode gemacht, sondern bei Experimenten nach Dragendorff. Lässt man nämlich 50 Ccm. Schwefelsäure 1:8 auf 10 gr. gepulverten Zinks einwirken, und bringt gewisse Arsenmengen in den Apparat, so sind die erhaltenen Spiegel bei Anwendung derselben Arsenmengen nahezu doppelt so stark, wie die, wenn auf 10 gr. Zink 100 Ccm. Schwefelsäure einwirken. Dasselbe muss hier für die Salzsäure Gültigkeit haben. Ich glaube daher, dass die Angabe Schmelcks, man solle zur Herstellung der Auszüge 30—60 Ccm. Salzsäure benutzen, dahin zurechtgestellt werden müsste, dass die zur Extraction benutzte Salzsäuremenge gleich sein solle der zur Darstellung der Vergleichsspiegel benutzten und dass gleichfalls zur Deplacirung der atmosphärischen Luft in beiden Fällen eine gleiche Säuremenge angewandt werden solle. Die Methode ist scharf:  $\frac{1}{100}$  mlg. arseniger Säure giebt bereits einen wahrnehmbaren Spiegel,  $\frac{1}{10}$  mlg. einen recht deutlich ausgeprägten.

Das Extractionsverfahren ist ein vorzügliches; in 15—20 Minuten waren in den 8 früher aufgeführten Geweben sämtliche Farben vollkommen destruiert. In den ausgewaschenen Filterrückständen liessen sich bei Verarbeitung derselben nach Dragendorff auch nicht die geringsten Spuren Arsens auffinden.

Die Gasentwicklung ist bei Einwirkung von 25 Ccm. 15 % Salzsäure auf 10 gr. gepulvertes Zink anfangs eine ungemein stürmische, doch ist das insofern kein

schwerwiegender Missstand, als man ja die ersten 5 Minuten den Apparat blind gehen lassen soll, um sich von der Reinheit desselben zu überzeugen. Trägt man später die 50 Ccm. messende Auszugsmasse nach, so beträgt die Gasentwicklung durchschnittlich circa 250 Ccm. in 3 Minuten. Während der ersten Zeit des 20 Minuten währenden Prüfungsverfahrens ist die Quantität des entwickelten Wasserstoffgases eine allerdings höhere, als während der letzten Zeit, doch ist diese Differenz keine derartig bedeutende, dass die Deutlichkeit der Spiegel darunter erheblich leidet.

#### **Methode der amtlichen Untersuchungsanstalt in Stockholm. <sup>1)</sup>**

Das Verfahren dieser ist folgendes:

100 Q.-Cm. Tapete resp. 3 gr. bei 100° getrocknete Tapetenfarbe werden in eine Kochflasche von 300 Ccm. Inhalt gebracht, in die weiter circa 4 gr. Eisenvitriol sowie 50—100 Ccm. Salzsäure 1,19 sp.-Gew. eingetragen werden. Sobald der in der Kochflasche befindliche Stoff von der Salzsäure gut durchtränkt ist, wird die Flasche mit einem Stopfen (Kork nicht Gummi) geschlossen, durch welchen eine kurz unterhalb des Stopfens endende Glasröhre geführt ist. Diese Glasröhre wird durch ein Stück Kautschukschlauch mit einer 50 Ccm. Pipette in Verbindung gesetzt, die circa 1 Centimeter tief in ein 100 Ccm. destillirtes Wasser enthaltendes Becher-Glas eintaucht. Durch einen Brenner wird nun der Inhalt der Kochflasche zum Sieden erhitzt und die Destillation so geleitet, dass sie in 10—15

1) Pharmac. Centralhalle Jahrg. 1886 pag. 8.



Minuten zu Ende ist. Nach dieser Zeit muss das obere Ende der Pipette, das mit dem durch den Stopfen der Kochflasche geführten Glasrohr in Verbindung steht, fühlbar heiss sein, anderenfalls die Destillation fortzusetzen ist, bis dieses erreicht ist. Nach beendeter Destillation fügt man zu dem Inhalt des Becherglases möglichst gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser und überlässt das Ganze 12 Stunden hindurch der Ruhe. Nach dieser Zeit ist alles Arsen in Form von Schwefelarsen niedergeschlagen und wird nun die Flüssigkeit durch ein Filter von 5–6 Centimeter Durchmesser filtrirt. Das auf dem Filter gebliebene Schwefelarsen wird gut ausgewaschen und darauf in Schwefelammonium gelöst. Die erhaltene Lösung wird auf ein Uhrglas gesammelt, mit Soda gemischt und bei  $100^{\circ}$  zur Trockene gebracht. Ist die Masse gut trocken, so wird sie mit einer Mischung von Soda mit Cyankalium (1 : 1) in die Reductionsröhre gebracht und endlich die Reduction in einem langsamen Strome trockenen Kohlensäuregases ausgeführt.

Als Reductionsrohr dient ein aus arsenfreiem Glase gefertigtes Rohr, das etwa 12–15 Centimeter von dem Ende, am welchem der Kohlensäurestrom eintreten soll, kugelförmig ausgeblasen ist. Unmittelbar hinter der kugelförmigen Erweiterung, in die das zu untersuchende Pulver eingetragen wird, ist die Röhre auf 1,5–2 mm. inneren Durchmesser verengt.

In dieser Verengung soll, falls mehr, als  $\frac{4}{100}$  mg. Arsen im Untersuchungsobject zugegen sind, ein Arsenanflug entstehen, während, wenn weniger oder genannte Quantität vorhanden ist, ein Arsenpiegel nicht wahrnehmbar sein soll, da durch die Löslichkeit des Schwefelarsens ein Verlust von  $\frac{4}{100}$  mg. Arsen zu Stande komme.

Nach Vorausschickung einer Prüfung der anzuwendenden Reagentien bezüglich ihrer Reinheit konnte ich mich an die viel Mühe und Zeit erfordernden Versuche machen. Um möglichst jede Fehlerquelle zu vermeiden, stellte ich mir das Schwefelwasserstoffwasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas dar, das ich bei  $350\text{--}360^{\circ}$  über Schwefelleber leitete. Den für die Untersuchung erforderlichen langsamen und trockenen Kohlensäurestrom stellte ich mir in der Weise dar, dass ich sehr verdünnte Salzsäure auf Marmor einwirken liess und das entwickelte Gas durch eine Waschflasche mit Sodalösung und ein Chlorcalciumrohr leitete, bevor es in die Reductionsröhre eintreten konnte.

Wenn von den 24 genau nach dieser Vorschrift ausgeführten Versuchen nur 3 als gelungen betrachtet werden können, so lag das wohl daran, dass ich nicht im Stande war, mir geeignete Reductionsröhren herzustellen. Diese müssten meiner Ansicht nach aus schwerschmelzbaren Glasröhren von circa 1 Cm. Lichtung und 2 mm. Wandstärke angefertigt werden. Solche Röhren standen mir allerdings zu Gebote, doch gelang es mir trotz vielfacher Bemühungen nicht, sie mir völlig kugelförmig auszublasen, da das Glas zu strengflüssig war. Aus leichtschmelzbarem Glase Röhren vorgeschriebener Form herzustellen, fiel nicht schwer, aber diese vertrugen die erforderliche Temperatur nicht. Ich war aus diesen Gründen genöthigt, schwerschmelzbare Röhren von circa 6 mm. Lichtung zu verwenden. Bei diesen aber machte sich der Missstand geltend, dass in Folge der geringen Grösse der Kugel das eingetragene Pulver in ziemlich gleichem Niveau mit der unmittelbar hinter der Kugel sich anschliessenden Verengung zu liegen kam und aus dem Grunde durch den Koh-

lensäurestrom Pulverpartikel sehr leicht in die verengte Stelle getragen wurden. War die Menge des übergerissenen Pulvers eine grössere, so führte sie zur Verstopfung der Röhre und in Folge von Drucksteigerung zum Bersten der erhitzten Kugel; handelte es sich um sehr geringe Quantitäten, so waren diese doch genügend, um die Entscheidung, ob an der verengten Stelle ein Arsenspiegel aufgetreten sei, oder nicht, unmöglich, oder doch wenigstens unsicher zu machen. Ein anderer Umstand, der mir bei der geringen Grösse der Kugeln und der Enge der Röhren viel Mühe machte, war das Eintragen des Pulvers in die kugelförmige Erweiterung der Röhre. Allmählich lernte ich es allerdings, die Einfüllung mittelst eines kleinen Löffels zu besorgen, ohne irgend erhebliche Verluste an Untersuchungsmasse durch Klebenbleiben an der Wand des Reductionsrohrs etc. zu erleiden, doch erforderten die Versuche sehr viel Zeit und wollten doch nicht recht gelingen.

Dieser Umstand veranlasste mich, an der Methode eine kleine Aenderung zu treffen, die für mich eine grosse Erleichterung mit sich brachte und für die Resultate der Untersuchung vollkommen gleichgültig sein musste. Ich wandte nämlich starkkalibrige Verbrennungsröhren an, zog diese bis auf den vorgeschriebenen Durchmesser aus, füllte das zu untersuchende Pulver in ein ausgeglühtes Porzellanschiffchen und schob dieses bis an die verengte Stelle vor. So umging ich den für mich an diesen Röhren unausführbaren Process des kugelförmigen Aufblasens und das mühevollen Eintragen des Pulvers in die kugelförmige Erweiterung. Da ich aber befürchtete, dass bei der Dicke der Röhre und des Porzellanschiffchens durch einen gewöhnlichen einhülsigen Bunsenbrenner die zur Reduction erforderliche Temperatur möglicher Weise nicht erreicht werden

könnte, so wandte ich einen mit 3 dicht nebeneinander gelagerten Hülzen an, der eine sehr starke Flamme gab.

3 Versuche, die ich mit Stoffen ausführte, in die  $\frac{4}{100}$  mlg. arseniger Säure eingetragen waren, gaben ein negatives Resultat. 5 Versuche führte ich unter Anwendung von  $\frac{5}{100}$  mlg. aus; — in 3 Fällen war, wenn die Röhren gegen eine weisse Unterlage gehalten wurden, ein leichter grauer Schimmer bemerkbar, in 2 Fällen erschienen die Röhren vollkommen hell. Bei 2 Versuchen mit  $\frac{6}{100}$  mlg. arseniger Säure waren in beiden Fällen ziemlich deutliche Spiegel wahrnehmbar.

Die genau nach der Stockholmer Methode ausgeführten und gelungenen Versuche waren:

I. 1 Versuch mit  $\frac{4}{100}$  mlg. arseniger Säure; — es war kein Spiegel zu beobachten.

II. 1 Versuch mit  $\frac{5}{100}$  mlg. arseniger Säure; — es war kein Spiegel zu beobachten.

III. 1 Versuch mit  $\frac{6}{100}$  mlg. arseniger Säure; — es trat ein deutlicher Spiegel auf.

Da sich unter meinen 10 früher aufgeführten arsenhaltigen Stoffen keine Tapete fand, die geeignet gewesen wäre, die Schärfe dieser Methode zu prüfen, habe ich mir erlaubt, hierzu Gewebe zu benutzen, da es ja wohl anzunehmen ist, dass aus solchen das Arsen bei der geschilderten Destillation ebenso gut ins Destillat übergeht, wie aus Tapeten.

Ich untersuchte also 200 Q.-Cm. eines arsenhaltigen Wollenzeuges, dessen Gehalt an Arsen in genannter Flächengrösse auf  $\frac{4}{100}$  mlg. arsenige Säure geschätzt war, und erhielt keinen Spiegel. Ein Kleiderkattun, der in 200 Q.-Cm. nach Schätzung  $\frac{6}{100}$  mlg. arseniger Säure enthielt, gab,

wenn ein Stück dieser Grösse verarbeitet wurde, einen ziemlich deutlich wahrnehmbaren Spiegel.

Wie aus Obigem hervorgeht, sind die Resultate befriedigend.

### Methode nach Flückiger<sup>1)</sup>.

Die zerkleinerten Gewebe oder Papiere sollen mit Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht digerirt werden. Von diesem nimmt Flückiger an, dass es sämtliche arsenhaltige Farben, die immer von Kupferverbindungen herrühren sollen, extrahiren müsse. Die abfiltrirten Auszüge sollen zur Trockene eingedampft, sodann der Rückstand mit wenig Wasser wieder aufgenommen werden, dann soll wiederum eingedampft werden. Ist dieses Verfahren mehrmals wiederholt, so bleibt eine kupferfreie Lösung zurück, welche nur arsenigsaures und arsensaures Ammonium oder auch freie arsenige Säure enthalten kann.

Der Arsennachweis in solchen Auszügen wird entweder durch die zuerst von Soubeiran<sup>2)</sup>, später von Laissaigne<sup>3)</sup> beobachtete, aber zur Arsenerkennung in später angegebener Weise erst von Gutzeit<sup>4)</sup> verwandte Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf conc. Lösung von salpetersaurem Silber geliefert, oder es wird, da die gebildete gelbe Verbindung von Silberarsen-Silbernitrat sehr leicht zersetzlich ist, die zuerst von H. Rose<sup>5)</sup> empfohlene wässrige Lösung von Sublimat angewandt.

1) Archiv der Pharm. B. 227. Heft I.

2) Journ. de Pharm. XVI (1830) pag. 347.

3) Journ. de Chimie med. II. Ser. VI, pag. 636.

4) Pharm. Zeit. Bunzlau 1879, pag. 263.

5) Poggendorff's Annalen. B. 51, pag. 423.

Die Versuche empfiehlt Flückiger in folgender Weise auszuführen: Ein Kölbchen von circa 50 Ccm. Capacität, dessen Hals circa 1,5 Cm. im Lichten misst, wird mit 1 gr. reinem Zink, das am besten in Form eines Stäbchens von 5 mm. Dicke und 4 mm. Länge angewandt wird, und 4 Ccm. Salzsäure 1,036 spec. Gewicht ( $7\frac{1}{8}$  Proc.), oder Schwefelsäure 1,055 spec. Gewicht (8 Proc.) beschickt und die Mündung des Kolbens mit 2 kleinen Scheiben Filtrirpapier zugedeckt. Sobald die Gasentwicklung im Gang ist, wird der zu untersuchende Auszug eingetragen und ein drittes Scheibchen Filtrirpapier, das mit einem Tropfen gesättigter wässriger Lösung von salpetersaurem Silber getränkt ist, auf die beiden Filtrirpapierscheiben gebracht. Die angewandte Silberlösung muss überschüssige Salpetersäure enthalten, um die Reduction des Nitrates durch den Wasserstoff selbst zu verhindern.

Bei Ausführung von Versuchen in dieser Weise gelang es Flückiger noch  $\frac{1}{1000}$  mg. arseniger Säure durch Auftreten eines gelblichen Flecks an dem mit Silberlösung getränkten Filtrirpapier zu constatiren.

Da dieser gelbe Fleck ungemein leicht zersetzlich ist, so empfiehlt Flückiger anstatt der Silberlösung wässrige Sublimatlösung zu verwenden, die unter Einwirkung von Arsenwasserstoff einen gelb-braunen Fleck, der sich einige Zeit unzersetzt hält, am Filtrirpapier hervortreten lässt. Mit Sublimatlösung war es ihm möglich noch  $\frac{1}{500}$  mg. arseniger Säure zu diagnosticiren.

Als besonderer Vorzug dieses Untersuchungsverfahrens gegenüber dem Marsh'schen Apparate, der nach Flückiger «streng genommen in die Rumpelkammer» gehört, wird neben der eminenten Schärfe hervorgehoben, «dass die mit bestimmten Mengen Zink und abgemessenen

Mengen Säure innerhalb des vorzuschreibenden und leicht einzuhaltenden Zeitraums beobachteten Erscheinungen auch vergleichbare Ergebnisse darstellen, welche nach Marsh nicht wohl erreichbar sind».

Diese Methode würde sich entschieden ihrer Einfachheit und hervorragenden Schärfe wegen ganz besonders empfehlen, wenn man bei Vorhandensein geringster Spuren Arsens jeden Kleidungsstoff und jede Tapete als gesundheitsschädlich vom Handel ausschliessen wollte.

Darin, dass eine Schätzung durch Vergleich mit aus bekannten Mengen Arsens gewonnenen Flecken eher möglich sein solle, als nach Marsh durch Vergleich der aus arsenhaltiger Auszugsmasse dargestellten Arsenspiegel mit solchen, die aus bekannten Mengen arseniger Säure unter vollkommen gleichen Verhältnissen gewonnen sind, kann ich Flückiger nicht bestimmen. Die nach Marsh gewonnenen Arsenspiegel sind eingeschmolzen unveränderlich, während die bei Anwendung wässriger Sublimat- oder angesäuerter Silberlösung erhaltenen gelben resp. braunen Flecke sich in ziemlich kurzer Zeit deutlich verändern. Der gelbe Fleck, den ich bei Anwendung von Silbernitratpapier erhielt, war im Laufe von 24 Stunden bräunlich-schwarz geworden, der bräunliche bei Anwendung von Sublimatpapier in angegebener Zeit entschieden abgeblasst; ein unter gleichen Verhältnissen mit gleicher Menge arseniger Säure frisch dargestellter war entschieden deutlicher ausgeprägt.

Die in Vorschlag gebrachte Extraction des Arsens

aus arsenhaltigen Stoffen durch Digeriren mit Ammoniak war in den 10 Fällen, in denen ich sie prüfte, eine vollständige. Es gelang mir kein Mal in irgend einem der ausgewaschenen Filtrerrückstände meiner 10, bei Besprechung der Methode nach Thoms und Lyttkens aufgeführten, arsenhaltigen Stoffe Arsen nach Dragendorff nachzuweisen, wenn ich je 200 Q.-Cm. der Stoffe mit 100 Ccm. Ammoniak 0,960 spec. Gewicht in einem Becherglase übergoss und unter Bedeckung mit Uhrgläsern 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess und dann 2 Stunden bei 100° digerirte.

In einen solchen ammoniakalischen Auszug müssten aber auch Spuren von Schwefelmetallen z. B. von Schwefelkupfer und Schwefelantimon übergehen, was aus dem Grunde sehr misslich wäre, da Antimon- und Schwefelwasserstoff auf Silbernitrat- und Sublimatpapier ganz ähnlich wirken, wie Arsenwasserstoff. Ein aus einem solchen Auszuge erhaltener gelber resp. brauner Fleck würde also das Vorhandensein von Arsen nur sehr wahrscheinlich machen, nicht beweisen.

#### Methode nach Reichard<sup>1)</sup>.

Ich führe diese der Vollständigkeit halber an, habe aber nicht Veranlassung genommen, Versuche nach derselben auszuführen, da alle Fragen, die irgend von Interesse wären, vom Autor eingehend erörtert sind.

Die Methode beruht auf der Abscheidung hellbraunen Silbers durch eingeleiteten Arsenwasserstoff aus einer wäs-

1) Archiv für Pharm. B. 217 pag. 1 und B. 221 pag. 271.

serigen Lösung von salpetersaurem Silber, die freie Salpetersäure enthält.

Als Extraktionsmittel empfiehlt Reichard Schwefel- oder Salzsäure, oder Salzsäure mit Kaliumchlorat. Letztere Mischung dürfte sich nach den an der Schmelck'schen Methode gemachten Erfahrungen am meisten empfehlen.

Die erhaltenen Auszüge werden mit Natronlauge nahezu neutralisirt, concentrirt und in eine kleine Gasentbindungsflasche eingetragen, die mit einigen Stückchen reinen Zinks und sehr schwacher Schwefel- oder Salzsäure beschickt ist. Das der Gasentbindungsflasche entströmende Gas wird durch 2 Vorlegegläser geleitet, deren jedes 1—2 Ccm. Silberlösung (1 Th.  $\text{AgNO}_3$  : 24 Th.  $\text{H}_2\text{O}$ ), ebenso viel concentrirte Salpetersäure und die 4—5-fache Menge Wasser enthält. Bei Gegenwart von Arsen im eingetragenen Auszuge tritt eine wahrnehmbare Bräunung in der Silberlösung auf.

Zur quantitativen Bestimmung giebt die Reaction mit Silberlösung und Arsenwasserstoff nicht unmittelbar Gelegenheit. Ein, wenn auch sehr kleiner Theil von Arsen ist mit dem abgeschiedenen Silber verbunden und es findet sich auch in der Flüssigkeit sowohl Arsenig-, als Arsensäure. Um die Menge des im Untersuchungsobject vorhandenen Arsens zu ermitteln, fügt man der fraglichen Silberflüssigkeit nach beendeter Entwicklung von Arsenwasserstoff, die leicht an der Klärung der vorher sehr stark getrübten, dunkel braun-schwarz gefärbten Flüssigkeit erkannt wird, überschüssige Salzsäure hinzu, durch welche der Ueberschuss von Silber als Chlorsilber gefällt wird. Gleichzeitig wird etwas chloresaurer Kali oder Bromwasser hinzugesetzt und erwärmt, um auch die geringe Menge Arsens, welche am Silberniederschlage haftet, in Arsensäure überzuführen. Das abgeschiedene Chlorsilber wird sodann abfiltrirt, das

Filtrat mit Ammoniak übersättigt und Talkerdemischung hinzugesetzt. Nach 12—24 Stunden wird der Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Talkerde abfiltrirt, mit stark ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, das Filter getrocknet und unter möglichstem Luftzutritt verbrannt und nach vollständiger Verbrennung der Filterkohle bei schwacher Rothgluth der Niederschlag endlich als  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  bestimmt.

Der Autor stellte eine ganze Reihe von Versuchen mit verschiedenen bekannten Mengen Arsens an, die er nach der soeben referirten Methode quantitativ bestimmte. Die Resultate dieser Versuche sind befriedigende, bessere dürften bei Arbeiten nach anderen quantitativen Methoden kaum erreicht werden; auch lassen sich bereits geringe Mengen wie 1 mg. Arsen quantitativ genau bestimmen.

Die Methode ist auch qualitativ ungemein scharf. Bereits bei Gegenwart von  $\frac{1}{1000}$  ja  $\frac{1}{10000}$  mg. arseniger Säure kann eine Bräunung in der angewandten Silberflüssigkeit constatirt werden, die sich bei den genannten, eminent minimen Mengen allerdings nur in der nächsten Umgebung des Zuleitungsrohrs beobachten lässt.

Der einzige Nachtheil dieser Methode, die, wie aus der sachlichen Behandlung Reichards ersichtlich, dem Untersuchungsverfahren nach Marsh-Berzelius in mancher Beziehung überlegen ist, dürfte letzterem gegenüber in dem Umstande zu suchen sein, dass nach Reichard eine Schätzung der im Untersuchungsobject vorhandenen Arsenmenge aus der stärkeren resp. schwächeren Bräunung der angewandten Silberlösung nicht in dem Grade durchführbar wäre, wie bei den mit dem Marsh'schen Apparate arbeitenden Methoden.

### Methode nach Fleck<sup>1)</sup>.

Der Verfasser benutzt den Apparat nach Marsh-Berzelius nur zur Vorprüfung d. h. zur Feststellung, ob im Untersuchungsobjecte überhaupt Arsen vorhanden ist und ob die eventuell vorhandene Arsenmenge eine derartige ist, dass eine quantitative Arsenbestimmung durchführbar erscheint, gesteht aber zu, dass durch den Marsh'schen Apparat vergleichbare Resultate erhalten werden können, wenn gleich grosse Untersuchungsobjecte und gleiche Mengen derselben Reagentien angewandt werden, ferner für gleiche Intensität des Gasstroms im Apparate und eine gleiche Zeitdauer des Prüfungsverfahrens gesorgt wird.

Zur Lösung der Farben in Zeugen und Tapeten dient 25procentige, selbstverständlich reine Schwefelsäure, mit der die in kleine Stücke geschnittenen Untersuchungsobjecte 18—24 Stunden hindurch bei 50—60° C. behandelt werden. Sollten, was nur sehr selten der Fall ist, nach dieser Behandlung noch Farbenreste auf dem Objecte zu erkennen sein, so werden 3—5 gr. reiner Salpetersäure von 1,24 spec. Gewicht auf 100 gr. 25procentiger Schwefelsäure hinzugesetzt, um bei genannter Temperatur und Digestionsdauer die Zersetzung und Lösung der Farben, sowie die Aufschliessung des Faserstoffs vollständig durchzuführen und die Lösung alles Arsens sicher zu stellen.

Vor Ausführung der analytischen Untersuchung prüft man zunächst 200 gr. der 25procentigen Schwefelsäure mit 10 gr. granulirtem Zink unter Beifügung eines Stückchens Platinblech, und in einem anderen Versuche 20 gr. Salpetersäure, nach vorheriger Verdunstung mittelst 100 gr. reiner

Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate und hat diese Reagentien als relativ rein zu beurtheilen, wenn, bei einem Gasstrom von höchstens 200 Ccm. in drei Minuten bei Zimmertemperatur und während einer halbstündigen Gasentwicklung, in einem schwerschmelzbaren Glasrohr von 2 mm. Durchmesser, bei gleichlangem Glühen desselben ein Arsenikspiegel nicht zum Vorschein kommt.

Hat man sich auf diese Weise von der relativen Reinheit der anzuwendenden Reagentien überzeugt, so exponirt man nun die Objecte in der oben geschilderten Weise dem Einflusse von 50—100 gr. der geprüften Schwefelsäure, filtrirt nach 18—24stündiger Digestion von den ungelöst gebliebenen Gewebeelementen ab, wäscht letztere gut aus und verdampft, sobald gleichzeitig Salpetersäure Anwendung erfahren hatte, sonst nicht, die Lösungen in einer Porzellanschale bis zur völligen Verflüchtigung der letzteren und bringt nun das Volumen der Flüssigkeit auf 200 Ccm.

Gleichzeitig bereitet man sich einen Marsh'schen Apparat entsprechend vor, indem man 10 gr. Zink, welches, wie vorher geschildert, geprüft, mit 20 Ccm. der erkalteten Farblösung von den Objecten übergiesst und nun das Gas durch das an einer Stelle glühend gemachte Glasrohr leitet. Tritt nach halbstündiger Gasentwicklung (1. l. Gas in 15 Min.) ein Arsenikspiegel auf, so verwendet man von der sauren Farbstofflösung den Rest von 180 Ccm. zur quantitativen Bestimmung des Giftes.

War aber ein Arsenspiegel nicht zu beobachten, so bringt man weitere 20 Ccm. in den Apparat und wiederholt dieses von halber zu halber Stunde, bis entweder ein Arsenikspiegel sichtbar wird, oder bis successive alle Flüssigkeit verbraucht ist. In der Regel wird man, nachdem 100 Ccm.

1) Repertor. der analyt. Chemie 1883. Jahrg. III pag. 17.

der Versuchsflüssigkeit verbraucht sind und hierbei bei eingehaltener nahezu gleicher Stromstärke ein nur sehr schwacher Arsenikspiegel zum Vorschein kommt, von einer Mengenbestimmung des Arseniks Abstand nehmen müssen, denn es handelt sich dann nur um zehntel mlg. des letzteren, deren Feststellung sehr zweifelhaft, fast unmöglich wird.

Zur quantitativen Bestimmung der Arsenmenge wird die saure Restflüssigkeit mit reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt und der nach wiederholter Erwärmung und Gas-einleitung entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Letzterer wird an der Luft getrocknet, sodann mit Alcohol befeuchtet und mit Schwefelkohlenstoff gut ausgewaschen, um anhängenden Schwefel zu entfernen, hierauf in Ammoniakflüssigkeit gelöst, wiederum mit reiner Schwefelsäure ausgefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Da gewöhnlich ein etwas höherer Werth resultirt, als dem wirklichen Arsengehalte entspricht, so empfiehlt es sich, wenn grössere Mengen, mehr als 5 mlg. Schwefelarsen erhalten werden, dieselben nochmals mit Salpetersäure zu oxydiren und als Arseniksäure gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen. Das geschilderte Verfahren — ich habe es mir der knappen Darstellung wegen fast wörtlich zu citiren erlaubt — ist gewiss, wie der Autor bemerkt, ebenso wissenschaftlich gerechtfertigt, wie sicher und wenig complicirt.

Die Extraction der arsenhaltigen Farben durch 25-prozentige Schwefelsäure während 24 stündiger Digestion war bei den 10 arsenhaltigen, früher näher aufgeführten, Stoffen eine vollständige; in den ausgewaschenen Filterrückständen suchte ich nach Dragendorff vergebens nach Arsen. Doch beobachtete ich in 2 der 10 Fälle —

es handelte sich um 2 Wollenstoffe — ein Aufschäumen des Schwefelsäureauszuges. Dieses war in einem Falle derart stark, dass durch Ueberschäumen ein Zuendeführen des Versuches unmöglich gemacht wurde. Die Beobachtung, dass mittelst reiner Schwefelsäure hergestellte Auszüge in den Marsh'schen Apparat gebracht, bisweilen durch Schäumen die Gasentwicklung stören, oder gar durch Ueberschäumen eine Fortsetzung der Prüfung unmöglich machen, hat auch Thoms und Schmelck gemacht. Diese eventuell eintretende Störung legt den Gedanken nahe, ob man nicht lieber stets der Extraction durch Schwefelsäure eine Oxydation durch Salpetersäure vorausschicken sollte, um so einerseits ein Schäumen und die durch dasselbe veranlasste Störung der Gasentwicklung sicher zu umgehen, andererseits aus der aufgeschlossenen Fasersubstanz die Arsenverbindungen schnell zu extrahiren.

Ich habe nach dem wenig complicirten Verfahren der quantitativen Bestimmung dieser Methode, die im Uebrigen nahezu dieselbe ist, wie die im hiesigen pharmaceut. Institute übliche, 2 Mengenbestimmungen des Arsengehalts zweier arsenhaltigen Stoffe ausgeführt. Zu jeder wurden 10 gr. des bei 110° getrockneten Zeuges verwandt. In beiden Fällen musste eine nochmalig Oxydation mit Salpetersäure vorgenommen werden, da mehr als 5 mlg. Schwefelarsen gewogen wurden und man dem Niederschlage von Schwefelarsen ansah, dass er organische Substanzen beigemengt enthielt. Die Arseniksäure wurde gewichtsanalytisch als arsensaures Ammoniakmagnesium in der Weise bestimmt, dass man den nach Oxydation mit Salpetersäure restirenden Rückstand in Ammoniak aufnahm, Magnesiamixtur hinzufügte, nach einigen Tagen filtrirte, den erhaltenen Niederschlag auf

dem Filter mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 : 3) auswusch, dann bei 110° bis zum constanten Gewicht trocknete und endlich als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  unter Zuschlag von 1 mg. für je 15 Ccm. Filtrat berechnete.

10 gr. = 1030 Q.-Cm. des in meinen früheren Tabellen mit IX bezeichneten dunkelroth-braunen Wollenzugs enthielten:  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 0,0439 = 0,0173 \text{ As} = 0,0228 \text{ As}_2\text{O}_3$ .

10 gr. = 1070 Q.-Cm. des in meinen früheren Tabellen mit X bezeichneten hellbraunen Kleiderkattuns enthielten:  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 0,1809 = 0,0710 \text{ As} = 0,0937 \text{ As}_2\text{O}_3$ .

#### Amtliche deutsche Untersuchungsmethode.

Vom deutschen Reichskanzleramte ist am 10. April 1888 eine «Anleitung zur Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn<sup>1)</sup>» erlassen worden.

Das deutsche Gesetz hat für die quantitative Bestimmung von Arsenik in genannten Stoffen das neuerdings von R. Fresenius und Hintz<sup>2)</sup>, früher in ähnlicher Form von Bekurts<sup>3)</sup> empfohlene Untersuchungsverfahren acceptirt, nach dem die beiden ersten der genannten Autoren bei Versuchen mit bekannten Mengen Arsens gute Resultate erzielten, indem die gewogenen Mengen Schwefelarsen auf Arsen umgerechnet Abweichungen nur in den zehntel Milligrammen aufweisen.

1) Pharmaceut. Centralh. 1888, pag. 213.

2) Zeitsch. f. analyt. Chemie von R. Fresenius. Jahrg. 27, pag. 179.

3) Archiv d. Pharm. B 222, pag. 653.

Durch diese Anleitung, aus der leider nicht zu ersehen ist, ob Tapeten in gleicher Weise geprüft werden sollen, ist dem Chemiker genau der Weg der einzuschlagenden Untersuchung vorgezeichnet. Die hier in Betracht kommenden §§ lauten:

§ 13. Man zieht 30 gr. des zu untersuchenden Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3—4 Stunden lang mit destillirtem Wasser bei 70 bis 80° C. aus, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf 25 Ccm. ein, lässt erkalten, fügt 5 Ccm. reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparat unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen.

Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

§ 14. Ist der Versuch unter Nr. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 gr. des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

§ 15. Wenn die nach Nr. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Falle der Nr. 14, auch an einem Theile des nach Nr. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

§ 16. Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulirte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 Ccm. Inhalt zu bringen und mit 100 Ccm. reiner Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht zu



übergossen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und im stumpfen Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlröhre fügt man luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 500 Ccm. Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 Ccm. Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligot'schen Röhre.

§ 17. Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 Ccm. einer aus Krystallen bereiteten kaltgesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, sodass die Flüssigkeit ins Kochen kommt und destillirt, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 Ccm. der Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in die Retorte und destillirt in gleicher Weise ab.

§ 18. Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalt der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destillirtem Wasser etwa auf 500 bis 700 Ccm. und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

§ 19. Nach 12 Stunden filtrirt man den braunen, zum Theil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist,

hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlages schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas mit wenigen Cubikcentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Oeffnen des Hahns in den Fällungskolben abfließen, an dessen Wänden häufig noch geringe Antheile des Schwefelwasserstoffniederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht aus.

§ 20. In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im Uebrigen dem in Nr. 16 beschriebenen gleichen Destillirapparates, destillirt, wie in Nr. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 Ccm. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in die Retorte und destillirt wieder ab.

§ 21. Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destillirtem Wasser auf 700 Ccm., leitet Schwefelwasserstoff, wie in Nr. 18 angegeben, ein, filtrirt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene dreifache Schwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alcohol ausgewaschenen, bei 110° getrockneten und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alcohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alcohol aus, trocknet bei 110° und wägt.\*

§ 22. Man berechnet aus dem erhaltenen dreifachen Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach Nr. 14 festgestellten Inhalts der Probe, die auf 100 Q.-Cm. des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

Das deutsche Gesetz verlangt also in jedem Falle bei Untersuchung von Zeugen und Gespinnsten auf ihren Arsengehalt die Ausführung einer quantitativen Bestimmung nach dieser complicirten und viel Arbeit erfordernden Methode. Die Bestimmung wäre geradezu eine grausame, wenn nicht eine Anmerkung zu dieser Anleitung besagen würde, dass der Untersucher von der durch die Anleitung vorgeschriebenen Prüfung Abstand nehmen dürfe, falls bei einer im Marsh'schen Apparate mit einer genügend grossen Probe vorgenommenen Untersuchung kein Arsen- spiegel gewonnen werden könne.

Um einerseits die nach der üblicheren Fleck'schen Methode gewonnenen Resultate mit den nach dieser Vorschrift erhaltenen vergleichen zu können, andererseits die für die Ausführung von Versuchen nach der deutschen Untersuchungsmethode erforderliche Zeit kennen zu lernen, habe ich genau gleiche Gewichtsmengen derselben Stoffe, die ich nach Fleck verarbeitete, nach dieser untersucht.

Ich setze die nach Fleck erhaltenen Werthe neben die der deutschen amtlichen Methode, um so den Vergleich bequemer zu machen.

10 gr. = 1030 Q.-Cm. des in meinen früheren Tabellen mit IX bezeichneten dunkelroth-braunen Wollenzeuges gaben:

I. Nach der deutschen Methode.	II. Nach Fleck.
$\text{As}_2\text{S}_3 = 0,0271 = 0,0165 \text{ As.}$	0,0173 As.
$= 0,0218 \text{ As}_2\text{O}_3.$	0,0228 $\text{As}_2\text{O}_3.$
Diff. = 0,0008 As.	

10 gr. = 1070 Q.-Cm. des in meinen früheren Tabellen mit X bezeichneten hellbraunen Kleiderkattuns gaben:

$\text{As}_2\text{S}_3 = 0,1138 = 0,0696 \text{ As.}$	0,0710 As.
$= 0,0918 \text{ As}_2\text{O}_3.$	0,0937 $\text{As}_2\text{O}_3.$
Diff. = 0,0014.	

Wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate ziemlich gut überein. Zu den nach der deutschen Vorschrift ausgeführten Analysen war nahezu die 3fache Zeit erforderlich, wie zu denen nach Fleck.

Meine nunmehrige Aufgabe, die für Tapeten- und Zeuguntersuchungen auf ihren Arsengehalt sich am meisten empfehlende Methode zu nennen, wäre eine überaus einfache, wenn ein Gesetz existirte, durch das das zulässige Maximum an Arsen in einer gewissen Einheit einer Tapete oder eines Zeuges normirt wäre. Ein solches Gesetz müsste allerdings präziser gefasst sein, als das schwedische, müsste sich auch nicht in so dehnbaren Ausdrücken, wie das deutsche bewegen, sondern strickt die zulässige Menge in einem Stück anzugebender Grösse namhaft machen.

Gegen eine derartige gesetzliche Bestimmung könnte allerdings der wohlberechtigte Einwand erhoben werden, dass dieselbe alle Arsenverbindungen als gleich schädlich hinstellen würde, was für Zeuge entschieden nicht richtig wäre, da es hier, wie Reichard, Dragendorff und insbesondere Fleck hervorheben, auf Fixation, Löslichkeit in Wasser etc. ankommt. Bezüglich Tapeten wäre einer solchen gesetzlichen Bestimmung ein ähnlicher Vor-

wurf kaum zu machen, da durch die Thätigkeit der Schimmelpilze Arsenwasserstoff auch aus in Wasser unlöslichen Arsenverbindungen entwickelt werden könnte. Auch hier muss gewiss zugestanden werden, dass eine stark arsenhaltige Tapete unter Umständen ganz unschädlich sein kann, während eine nur geringe Arsenmengen enthaltende in dumpfer Stube und an feuchter Wand zu den schwersten Arsenvergiftungen Veranlassung geben kann; aber hier ist's ja einleuchtend, dass zu Ungunsten des Producenten entschieden werden muss, da ja jede Tapete an eine feuchte Wand kommen kann.

Clauseln aber bezüglich der Fixation und Löslichkeit der Arsenverbindungen dürfte ein solches Gesetz meiner Ansicht nach nicht enthalten. Es klingt das allerdings sehr wenig und ist ja gewiss auch nicht wissenschaftlich, aber derartige Einschränkungen könnten zu einer verschiedenen Deutung der Begriffe «gut fixirt» und «schlecht fixirt» führen und damit zu nicht übereinstimmenden Urtheilen verschiedener Analytiker in Bezug auf ein und denselben an verschiedenen Orten untersuchten Stoff. Differirende Urtheile aber über den gleichen Stoff führen beim Publikum sicher zu einer Misscreditirung der Analytiker und der gesammten chemischen Wissenschaft.

Die Proposition Dragendorff's, auf dem Wege internationaler Abmachung die in einem Stück bestimmter Grösse zulässige Arsenmenge, sowie die einzuhaltende Untersuchungsmethode zu vereinbaren, scheint mir in Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage, eine sehr wohl begründete zu sein. Käme es zu einem solchen internationalen Congress, auf dem es Sache der Toxicologen und Hygieniker wäre, das zulässige Maximum an Arsen in einer bestimmten Flächeneinheit festzustellen, so fiele die Verein-

barung der anzuwendenden Untersuchungsmethode nicht schwer. Würde in 100 Q.-Cm. Tapete resp. Zeug z. B.  $\frac{5}{100}$  mlg. arseniger Säure als Maximum angenommen werden, was für ein geräumiges Zimmer von 100 Q.-M. Wandfläche 0,5 gr., für einen Anzug, zu 6—10 Q.-M. gerechnet, 0,03—0,05 gr. arseniger Säure im Maximum ausmacht, so kämen wohl die mit dem Marsh'schen Apparate arbeitenden Methoden, sowie die amtliche Stockholmer Untersuchungsmethode in Betracht und wäre von den ersteren speciell die nach Dragendorff und nach Schmelck zu empfehlen, da das Extractionsverfahren der anderen kein vollkommen für Zeuge und Tapeten genügendes ist. Von den 3 genannten Methoden empfiehlt sich die Dragendorff'sche am meisten, da sie dem Stockholmer Verfahren gegenüber den grossen Vorzug hat, dass sie 4—5 mal weniger Arbeit erfordert und mindestens gleich gute Resultate giebt, wie das letztere. Das von Schmelck empfohlene Verfahren, insbesondere das Extractionsverfahren für Zeuge, ist noch bequemer und erfordert weniger Zeit, als das der Dragendorff'schen Methode, doch wird von Wackenroder<sup>1)</sup>, Dragendorff<sup>2)</sup>, Lentz<sup>3)</sup>, Reichard<sup>4)</sup> u. A. darauf aufmerksam gemacht, dass bei Anwendung von Salzsäure durch auftretende Zinkspiegel Täuschungen veranlasst werden können. Bekurts<sup>5)</sup> dagegen hält die Anwendung von Salzsäure im Marsh'schen Apparate für unbedenklich.

1) Archiv für Pharm. B. 70 pag. 40.

2) Thoms Bericht der Versuchs- und Samen-Control-Station zu Riga. 1882, pag. 171.

3) Zeitsch. für analyt. Chemie von R. Fresenius 1885, pag. 483.

4) Archiv für Pharm. B. 221, pag. 278.

5) Archiv für Pharm. B. 222, pag. 681.

Ich habe bei Einwirkung 15 procentiger Salzsäure auf reines Zink, das allen Anforderungen entsprach, die man ein für Arsenikuntersuchungen zu verwendendes Zink zu stellen berechtigt ist, keine Bildung solcher Spiegel beobachtet.

Aus den erörterten Gründen dürfte von einer Empfehlung der so bequemen Schmelck'schen Methode Abstand genommen werden müssen und die kaum mehr Arbeit verursachende Dragendorff'sche in Vorschlag gebracht werden. Doch wäre es vielleicht empfehlenswerther, die von Dragendorff und Thoms proponirten Bezeichnungen «stark arsenhaltig und arsenhaltig» fallen zu lassen, und den von Schmelck empfohlenen Modus zu beobachten, nämlich als mit der Tapeten- und Zeugcontrole betrauter Beamter nur «hinsichtlich seines Arsengehalts zulässig oder unzulässig» zu qualificiren. Qualificationen wie «arsenhaltig» und «stark arsenhaltig» dürften meiner Ansicht nach auf Grund eines nach Marsh gewonnenen Spiegels nicht gut möglich und wohl auch aus dem Grunde zu meiden sein, weil dann die Möglichkeit gegeben wäre, dass gleiche Stoffe, nach gleicher Methode verarbeitet, von verschiedenen Analytikern mit verschiedenen Bezeichnungen belegt werden könnten, da die Exactheit der Schätzung des Arsengehalts durch Vergleich mit aus bekannten Mengen arseniger Säure unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Spiegeln mit steigendem Arsengehalt fällt. Solche wären aber auch insofern unnöthig, als die Tapeten- und Zeugcontrole nur Stoffe vom Handel auszuschliessen hätte, die mehr, als das zulässige Maximum an Arsen enthalten. Sollte ihre Aufgabe derart weit gefasst werden, dass der die Controle übende Chemiker dem Producenten nähere An-

gaben über die Menge des in den Proben vorhandenen Arsens zu machen hätte, falls er Stoffe als «hinsichtlich ihres Arsengehalts unzulässig» bezeichnet, so wären quantitative Arsenbestimmungen erforderlich, die zu einer Ueberlastung des mit der Controle betrauten Beamten führen müssen.

Sollte dagegen — was für Tapeten sicher nicht, für Zeuge kaum rationell sein dürfte — das zulässige Maximum, wie in Deutschland für bedruckte Zeuge, auf 2 mlg. pro 100 Q.-Cm. fixirt werden, so wäre in jedem Falle, in dem bei der Vorprüfung im Marsh'schen Apparate Arsen zu constatiren war, eine quantitative Arsenbestimmung vorzunehmen. In Praxi dürfte aber, wenn wir den kaum denkbaren Fall annehmen, dass eine so bedeutende Menge wie 2 mlg. pro 100 Q.-Cm. als zulässiges Maximum statuirt wird, die gewiss wünschenswerthe Prüfung uns beständig umgebender Dinge auf ihren Giftgehalt undurchführbar sein, da die mit der Tapeten- und Zeugcontrole betrauten Beamten die grosse Menge zeitraubender quantitativer Arsenbestimmungen nicht zu bewältigen vermöchten. Letztere scheinen mir nur bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen veranlasst durch Vergiftungsfälle erforderlich zu sein, und dürfte es hier wohl ziemlich gleichgültig sein, nach welcher Methode man arbeitet, da solche Analysen doch nur selten auszuführen sind. Einfach und bequem sind die Methoden nach Fleck und Reichard und geben wohl auch kaum schlechtere Resultate, als das für jede Untersuchung eine 4 malige Destillation und eine 2 malige Fällung mit Schwefelwasserstoffgas beanspruchende amtliche deutsche Untersuchungsverfahren.

# Thesen.

---

1. Die Errichtung von Untersuchungsstationen für Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens ist dringend erwünscht.
  2. Bacterioscopische und chemische Analysen von Trinkwässern haben nur bedingten Werth.
  3. Eisenbahnbeamte sollten in gewissen Zwischenräumen auf Farbenblindheit untersucht werden.
  4. Eine für Stadt und Land geltende hohe Hundesteuer empfiehlt sich als wirksamste Massregel gegen Lyssa.
  5. Lehrerdiploime sollten nur Personen ausgereicht werden, die genügende Kenntnisse in den Elementen der Schulhygiene besitzen.
  6. Jede Frau, insbesondere aber Primiparen sollten sich zu Beginn der II. Hälfte der Gravidität ärztlich untersuchen lassen.
  7. Man thäte Unrecht, wenn man dem von mancher Seite ausgesprochenen Wunsche, die Bleipräparate mit Ausnahme der Bleipflaster und Salben aus der Pharmacopoe zu streichen, nachkäme.
-